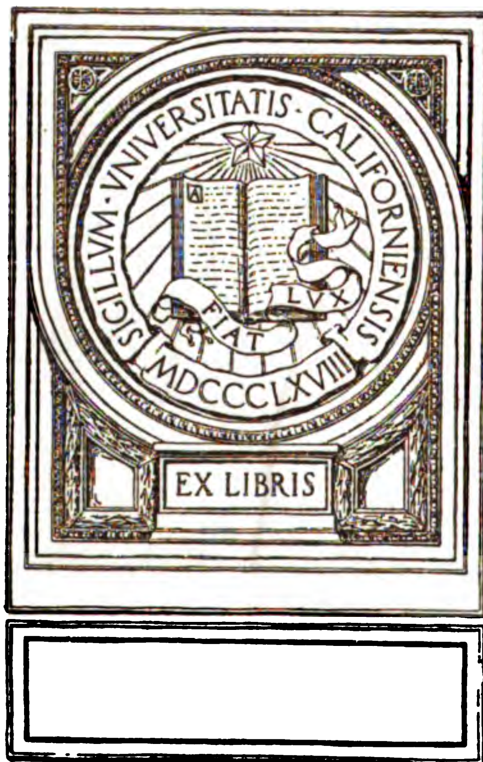



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

T. J. Wrampelmeier.

Handbuch

der

Soda-Industrie

und

ihrer Nebenzweige.

Dritter Band.

Ammoniaksoda. Verschiedene Sodaverfahren. Chlor. Elektrolyse. Nachträge zu den ersten Bänden.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Handbuch
der
Soda-Industrie
und
ihrer Nebenzweige.

Von

Dr. Georg Lunge,
Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich.

Zweite,
vollkommen umgearbeitete Auflage.

Dritter Band.

Ammoniaksoda. Verschiedene Sodaverfahren. Chlor. Elektrolyse. Nachträge zu den ersten Bänden.

Mit 234 eingedruckten Holzstichen.

(Zugleich als neunte Lieferung von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. Neue Folge.)

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1896.

Vorwort zum dritten Bande.

Der vorliegende dritte Band schließt die zweite Bearbeitung meines „Handbuchs der Soda-Industrie“ ab, der ich den größten Theil meiner verfügbaren Zeit in den letzten fünf Jahren gewidmet hatte. Wenn schon die beiden ersten Bände keineswegs eine bloße „zweite Auflage“, sondern ein ganz neues Buch waren, zu dem die erste Auflage nur die Unterlage bildet, so gilt dies noch viel mehr von dem dritten Bande. Nur wenige Capitel desselben, etwa die das alte Chlorverfahren, das Weldon-Verfahren, den Chlorkalk und das chlorsaure Kali behandelnden, sind denen der ersten Auflage einigermaßen ähnlich, obwohl auch diese eine Menge von Verbesserungen und Zusätzen enthalten. Ganz neu geschrieben sind die Abschnitte über Ammoniaksoda, über die neueren Sodaprocesse, über das Deacon-Verfahren und über die anderen Chlorprocesse; die Elektrolyse erscheint überhaupt hier zum ersten Male.

Wie stets früher, bin ich auch diesmal durch eine Menge von Beobachtungen in Fabriken und Mittheilungen aus solchen unterstützt worden, und darf behaupten, daß dieses Werk, bei aller angestrebten Vollständigkeit in Berücksichtigung der Literatur, doch etwas ganz Anderes als eine nur am Schreibtische compilirte Arbeit vorstellt. Allerdings habe ich hier mit weit mehr Schwierigkeiten, als beim ersten und zweiten Bande zu kämpfen gehabt. Bei diesen konnte ich fast alle die von mir aus der lebendigen Praxis geschöpften Mittheilungen ohne Weiteres verwerthen, da die Industrie der Schwefelsäure, der anderen Mineralsäuren und der Leblancsoda nur ausnahmsweise mit den Schranken des Geheimnisses umgeben wird. Um so mehr ist dies der Fall bei der Mehrzahl der im dritten Bande behandelten Industrien, namentlich der Ammoniaksoda, dem Deaconverfahren und der

Elektrolyse. Es ist mir allerdings mehr als sehr vielen meiner Fachgenossen vergönnt gewesen, auch hier hinter die Coulissen zu blicken, und ich glaube, daß mir kaum viel Wesentliches auf diesem Felde verborgen geblieben ist. Aber großentheils legen mir die Umstände mehr oder weniger Discretion in der Verwerthung meiner Beobachtungen und der mir gemachten Mittheilungen auf, und ich habe mich redlich bestrebt, das in dieser Hinsicht auf mich gesetzte Vertrauen nicht zu täuschen. Die unter solchen Umständen erlangten Kenntnisse habe ich wesentlich nur zur Vermeidung von Irrthümern und zur ausführlicheren Berücksichtigung von manchen Patentbeschreibungen u. dergl. benutzt, die ich sonst vielleicht weniger beachtet hätte.

Dabei habe ich gefunden, daß wirklich nur sehr wenig von dem, was der einzelne Techniker für ein wichtiges Geheimniß hält, nicht an einer oder der anderen Stelle schon gedruckt steht, oder aber anderen Technikern ebenso gut wie ihm bekannt ist. Oft genug habe ich gefunden, daß mir als „streng vertraulich“ gemachte Mittheilungen in viel eingehenderer, als der mir so gegönnten Form, in Jedermann zugänglichen Patentschriften niedergelegt waren, oder auch, daß an anderen Orten Fachmänner dieselben Dinge als notorisch bekannt und durchaus nicht vertraulich zu behandelnd besprachen. Unter Berücksichtigung aller Factoren und ohne je die mir obliegende Discretion zu verletzen, konnte ich mithin, wie ich glaube, ein ziemlich getreues Bild des heutigen Standes der Technik geben. Um dies auch für die schon veröffentlichten Theile dieses Werkes zu thun, sind am Schlusse ausführliche Nachträge zum ersten und zweiten Bande gegeben, welche namentlich für die Säuren-Fabrikation von Wichtigkeit sind. Ich habe hier Alles bis gegen Ende November 1895 Einlaufende berücksichtigt.

Die jetzt abgeschlossene Bearbeitung des ganzen Werkes hat den einundeinhalbfachen Umfang der ersten Auflage und würde noch erheblich stärker ausgefallen sein, wenn ich nicht in vielen Fällen für die ausführlichere Beschreibung jetzt veralteter Verfahren auf die erste Auflage verwiesen hätte. Auch so mußte ich noch immer ziemlich Vieles bringen, was heute nicht mehr im praktischen Gebrauche steht, neben recht Vielem, was sich noch gar nicht bewährt hat und es voraussichtlich nie thun wird. Ein Handbuch nach Art des meinigen kann weder das Eine noch das Andere vermeiden und will es auch gar nicht. Der Fachmann soll hier eine Uebersicht über das ganze Gebiet finden, ohne jedesmal das in allen Cultursprachen angesammelte Material selbst durchstöbern zu müssen. Ihm diese mühevolle Arbeit abzunehmen oder doch ganz wesentlich zu erleichtern, ist mein Bestreben gewesen. Bis zu welchem Grade ich dies thun zu sollen

geglaubt habe, und welchen Nutzen ich mir davon verspreche, das habe ich in der (in der zweiten Auflage abgedruckten) Vorrede zum ersten Bande der ersten Auflage ausgesprochen.

Ganz ausgelassen habe ich diesmal die Kostenanschläge für den Bau einer Schwefelsäure- und Sodafabrik, welche S. 906 bis 920 von Bd. II der ersten Auflage füllen, und für die mir gerade öfters Dank gezollt worden ist. Ich mußte aber bedenken, daß in den zwanzig Jahren, seitdem ich nicht mehr ausübender Techniker bin, nicht nur die Preise von Materialien und Arbeit, sondern auch die speciellen Constructionsbedingungen sich zu sehr geändert haben, als daß ich es hätte verantworten können, jene damals brauchbaren Anschläge auf den zur Zeit zutreffenden Stand zu bringen. Auch ein heute in der Praxis stehender Fachmann müßte eine solche Arbeit speciellen localen Bedingungen anpassen, und hätte ich eine Verantwortung dafür nicht übernehmen können.

Ein besonderes Wort gebührt der Behandlung, welche ich dem diesmal neu auftretenden Abschnitte über Elektrolyse habe angedeihen lassen. Mancher wird hier nach seinem Urtheil zu viel, ein Anderer zu wenig finden. Man kann es vielleicht tadeln, daß ich ein theoretisches Capitel über Elektrolyse vorausschicke, welches ja doch den Gegenstand nicht erschöpfen kann oder soll. Ich glaube aber, gerade mit diesem allgemein faßlich gehaltenen Capitel (das Herr Dr. W. Borchers die Güte gehabt hat, durchzusehen und mit einigen, besonders bezeichneten Zusätzen zu versehen) so Manchem einen Dienst zu erweisen, ohne den Umfang des Werkes irgend erheblich zu vergrößern. Auch mußte ich eine Menge von Vorschlägen aufführen, die vermuthlich keine Zukunft haben, und konnte hierbei nur in verhältnißmäßig wenigen Fällen eine aufklärende Kritik versuchen. Diese Aufgabe ist eben zur Zeit noch zu schwer, und Irrthümer wären hier, wo Alles noch im Flusse ist, noch viel weniger als bei älteren Zweigen der Technik zu vermeiden. Ich hoffe, alle wichtigeren Patentschriften in diesem Felde berücksichtigt zu haben, mußte dies aber in den meisten Fällen in sehr gedrängter Form thun, und muß für ausführlichere Angaben auf die Fachzeitschriften, sowie auf die technisch-chemischen Jahresberichte von F. Fischer und das Jahrbuch für Elektrochemie von Nernst und Borchers verweisen.

Die auf die erste Auflage dieses Werkes verwendete Mühe ist reichlich durch zahlreiche Beweise für die Thatsache belohnt worden, daß es von den Fachgenossen als ein brauchbarer und treuer Berather anerkannt worden ist. Möge es nicht für unbescheiden gelten, wenn ich die Hoffnung ausspreche, daß auch

die zweite Auflage in ebenso freundlicher Weise empfangen werden möge. Keiner meiner Leser wird besser als ich selbst erkennen, wie viele Schwächen diesem Buche noch anhaften; aber jeder Billigdenkende wird einzelne Irrthümer bei der ungeheuren Fülle des Stoffes verzeihen. Mögen nur diejenigen das Buch verurtheilen, welche daraus gar nichts Neues von Werth lernen können.

Zürich, im December 1895.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniß.

Erstes Buch.

Das Ammoniaksodaverfahren.

Zweites Buch.

Verschiedene Verfahren zur Sodafabrikation.

Drittes Buch.

Die Industrie des Chlors.

Viertes Buch.

Darstellung von Soda, Chlor und Chloraten durch Elektrolyse.

Erstes Buch.

Das Ammoniaksodaverfahren.

Erstes Capitel.

Geschichtliches und Allgemeines.

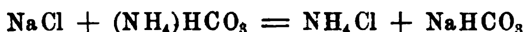
Wer zuerst den Gedanken gehabt hat, die Reaction zwischen Ammoniumbicarbonat und Chlornatrium zur Erzeugung von Soda zu benutzen, wird wohl kaum festzustellen sein. A. Vogel berichtet (Chem. Centralbl. 1874, S. 98), daß er jene Reaction in den Notizbüchern seines Vaters aus dem Jahre 1822 erwähnt gefunden habe, wo sie aber augenscheinlich für ihn selbst und für die Welt nutzlos vergraben blieb. Möglicherweise wird sich später eine Notiz über noch frühere Beobachtungen dieser einfachen Reaction finden [1]) Hunderte, ja Tausende von Reactionen werden gemacht, ohne daß die, welche sie beobachten, die Tragweite derselben erkennen. Wenn sie es nicht einmal der Mühe für werth halten, ihre Beobachtungen entweder zu veröffentlichen oder aber in größerem Maßstabe zu verfolgen, so sind sie für die Menschheit verloren, und jenen Beobachtern kann man durchaus kein von der Nachwelt anzuerkennendes Verdienst zusprechen.

Besser steht es aber mit den Ansprüchen, welche man für John Thom, Chemiker in der Fabrik von Turnbull u. Ramsay zu Camlachie in Schottland, gemacht hat (Mond, Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 528 und Chem. Ind. 1886, S. 8). Es steht fest, daß Thom schon 1836 in jener Fabrik Ammoniumbicarbonat mit Kochsalz und wenig Wasser mengte, den entstehenden Brei in Säcken auspreßte und aus dem zurückbleibenden festen Bicarbonate Krystallsoda machte, während er aus der Mutterlauge durch Eindampfen, Mischen mit Kreide und Erhitzen in Retorten wieder Ammoniumcarbonat darstellte. Er soll auf diesem Wege täglich 100 kg Krystallsoda gemacht haben, jedoch nur durch Mischen mit Leblanc-Soda (vergl. ebendas. 1887, S. 699), aber nur ein Jahr lang; er verließ dann die Fabrik (wo er als Chemiker mit einem Gehalte von jährlich 600 Mk. angestellt war!) und verfolgte das Verfahren nicht weiter, glaubte also augenscheinlich selbst nicht, ein praktisch brauchbares oder gar werthvolles Verfahren gefunden zu haben. Dies geht auch schon daraus hervor, daß er es nicht

[1]) Hierzu kann man aber nicht den für Fresnel erhobenen Anspruch rechnen, der sich auf einige ganz unklare Aeußerungen in Privatbriefen aus dem Jahre 1811 gründet (Lucion, Chem.-Ztg. 1889, S. 627).

der Mühe für werth hielt, das Verfahren entweder zu patentiren, was zu jener Zeit in England schon allgemein üblich war, oder aber sonst irgend Sorge zu tragen, daß es bekannt und daß ihm das Verdienst eines Erfinders zugesprochen würde. Auch seine Thätigkeit in dieser Beziehung blieb also für die Welt vollkommen fruchtlos, und kann das Verdienst der jetzt zu nennenden, übrigens ohne jede Kenntniß von Thom's Versuchen arbeitenden Erfinder in keiner Weise vermindern.

Es sind dies die beiden Londoner Chemiker H. G. Dyar und J. Hemming, welche am 30. Juni 1838 ein englisches Patent nahmen, dessen Grundzüge die einfache Reaction:



$$NaCl + (NH_4)HCO_3 = NH_4Cl + NaHCO_3$$

deutlich enthalten, und technische Mittel für ihre Durchführung angeben. Jetzt erst erfuhr die Welt von diesem Verfahren, das in der That in chemischer Beziehung nicht viel weiter als damals gekommen ist. Diesen beiden wird man entschieden den Ruhm, die eigentlichen Entdecker des Ammoniaksoda-Verfahrens in industrieller Beziehung gewesen zu sein, nicht aberkennen können.

Dyar und Hemming mengten eine gesättigte Kochsalzlösung mit einer dem Gewichte des Kochsalzes gleichen Menge von gepulvertem käuflichen Ammoniumcarbonat, welches bekanntlich Sesquicarbonat oder vielmehr ein Gemenge von kohlensaurem und carbaminsaurem Ammoniak ist, bemerkten aber ganz richtig, daß Bicarbonat vorzuziehen wäre. Die Umsetzung geht nach obiger Gleichung vor sich, und die gebildete Lösung wird von der ausgeschiedenen Salzmasse getrennt. Letztere besteht wesentlich aus Natriumbicarbonat, stets aber gemengt mit etwas Ammoniumcarbonat; durch Erhitzen auf etwa 375° verflüchtigt man dieses zugleich mit noch vorhandenem Salmiak; zugleich wird auch die Hälfte der Kohlensäure des Natriumbicarbonats ausgetrieben, und Alles in einer Bleikammer condensirt; zurück bleibt nur eine sehr reine Soda. Die vorher entstandene Lösung enthält wesentlich Salmiak, neben etwas Natriumcarbonat, unzersetztem Kochsalz und Ammoniumcarbonat. Man kocht sie, um letzteres auszutreiben und in der Bleikammer aufzufangen, dampft sie dann zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand mit Calciumcarbonat, wodurch der Salmiak in Ammoniumcarbonat übergeht, das man in dieselbe Bleikammer leitet. Der Inhalt dieser wird nun immer wieder von Neuem zur Umsetzung von Kochsalz angewendet, so daß nur dieses und Calciumcarbonat in den Proceß immer wieder neu eingeführt werden müssen. Hierbei wäre freilich ein großer Ammoniakverlust nicht zu vermeiden gewesen!

Ein wenig später kommt ein französisches Patent von Delaunay (27. März 1839), welches aber (nach Mond a. a. O.) eine wörtliche Uebersetzung des eben erwähnten Patentes von Dyar und Hemming ist, woraus hervorgeht, daß Delaunay nur ihr Agent war. Hieraus folgt, daß auch das von Delaunay am 18. Mai 1840 zu dem obigen genommene französische Zusatzpatent von Dyar und Hemming herrührt, obwohl diese (jedenfalls wegen der hohen Kosten) kein entsprechendes englisches Patent genommen haben. Dieses Zusatzpatent, von Mond in wörtlicher Uebersetzung mitgetheilt, ist ungemein wichtig,

denn es enthält factisch alle Elemente der heutigen Ammoniaksodafabrikation. Es sei daher etwas ausführlicher wiedergegeben.

Darstellung des Natriumcarbonats. Zu einer concentrirten Kochsalzlösung setzt man eine äquivalente Menge von Ammoniumsesquicarbonat. Durch die Mischung läßt man einen Strom Kohlensäure gehen, um das Ammoniak zu sättigen und die Zersetzung möglichst zu befördern. Der salzige Niederschlag wird auf Filtern gesammelt und nach dem Abtropfen mit Wasser oder mit concentrirter Natriumbicarbonatlösung gewaschen, dann ausgepreßt oder sofort in einen Flammofen oder eine Retorte gebracht, um das Wasser, die überschüssige Kohlensäure und das darin enthaltene Ammoniaksalz auszutreiben.

Wiedergewinnung des Ammoniaks. Die von den Filtern ablaufende Lösung von Ammoniaksalz wird in eine Destillationsblase gebracht, genügend Kalk zugesetzt und durch Erhitzen das Ammoniak ausgetrieben. Dieses kann entweder in Wasser oder in concentrirter Kochsalzlösung aufgefangen werden. Im ersteren Falle setzt man eine dem alkalimetrischen Werthe der Lösung entsprechende Menge Kochsalz zu und läßt dann Kohlensäure durchstreichen, um die Zersetzung zu bewirken. Wenn man das NH_3 in Kochsalzlösung auffängt, so kann man entweder gleichzeitig oder nachträglich CO_2 durchleiten. Das Ammoniak ist also ein Zwischenkörper, der die Uebertragung des CO_2 an das NaCl bewirkt, und dessen möglichst vollständige Wiedergewinnung eine Hauptbedingung für das Verfahren ist. Als billige Quelle von Kohlensäure kann die Verbrennung von Kohlen oder das Brennen von Kalkstein dienen.

Das Verfahren von Dyar und Hemming blieb nicht, wie so viele andere, auch schließlich erfolgreiche, zunächst nur auf dem Papiere. Sofort nach seiner Patentirung errichteten sie in Whitechapel eine kleine Versuchsfabrik, die von Dr. Sheridan Muspratt und dem später in der Paraffinindustrie berühmt gewordenen James Young öfters besucht wurde. Letzterer errichtete um 1840 eine ziemlich bedeutende Anlage für James Muspratt in Newton, die aber nur zwei Jahre betrieben wurde, weil der Ammoniakverlust zu groß war und dadurch die Soda zu theuer kam; man hatte bei diesem Experimente etwa 8000 Pfd. Sterl. zugesetzt. Um dieselbe Zeit wurden von Kunheim in Berlin, von Seybel bei Wien, von Bowker bei Leeds Versuchsfabriken angelegt, aber bald wieder aufgegeben; die letztgenannte brachte immerhin ihr Product mehrere Jahre in den Handel. Canning (durch Delaunay) nimmt am 1. April 1840 ein französisches Patent für Einleiten von Kohlensäure; ebenso Waterton am 27. August 1840 in England (Nr. 8608). Etwas später kam Grinus in Marseille (14. Febr. 1852), der die Abkühlung der Laugen mittelst einer Kältemaschine empfahl, und die vom Bicarbonate abgebene CO_2 wieder benutzte. Chisholm destillirt Salmiak von der Gasreinigung mit Kreide oder Aetzkalk und leitet das Gas, im letzteren Falle zugleich mit CO_2, in Kochsalzlösung (Engl. Pat. Nr. 443, 1852).

Die Erfinder warfen sich nun, mit vollstem Rechte, wesentlich auf die Construction vollkommenerer mechanischer Einrichtungen zur gründlichen Mischung der Gase und Flüssigkeiten und besseren Zurückhaltung des Ammoniaks. Das am 21. Febr. 1854 genommene Engl. Patent Nr. 422 von W. Gossage

wird später noch näher beschrieben werden. Ihm folgten mit Verbesserungen oder neuen Formen von Apparaten Turck (Franz. Patent vom 26. Mai 1854, 29. Jan. und 13. Dec. 1855); sein Verfahren soll 1865 bis 1867 von Nicklès ohne Erfolg versucht worden sein; Schlösing (Engl. Pat. Nr. 1425, 1854); Johnson, für H. Deacon (Nr. 1504, 1854). Letzterer errichtete 1854 mit Holbrook Gaskell zu Widnes eine Ammoniaksodafabrik, die etwa zwei Jahre lang ging und täglich einige Tonnen Soda lieferte, aber nachdem 5000 bis 6000 Pfd. Sterl. daran verloren gegangen waren, in eine Leblanc-Sodafabrik umgewandelt wurde, aus der bekanntlich sehr viele Erfindungen hervorgegangen sind. Die dortigen Apparate sollen denen von Schlösing und Rolland ähnlich gewesen sein, nur daß die Kohlensäure unter Druck angewendet wurde. Die Kohlensäure sollte in reiner Form aus Verbrennungsgasen durch Absorption unter Druck in Potasche- oder Sodalösung und Wiederaustreibung aus dem gebildeten Bicarbonate durch Hitze dargestellt werden (ein später durch das engl. Patent von Ozouf, Nr. 1498, 1864, besser bekannt gewordenes Verfahren).

Als Nr. 418, 1855, nimmt der Agent Bellford für einen Ungenannten ein englisches Patent für Ammoniaksoda, dessen „Neuigkeit“ nur darin besteht, daß man aus dem fremde Salze enthaltenden Bicarbonat eine reinere Soda erhalten soll, indem man es mit Wasser mischt, auspreßt, und nach Erforderniß dieses Verfahren wiederholt; die Lösung wird destillirt, das Ammoniak condensirt und in einem Koksthurme der Wirkung von Kalkofen-Kohlensäure ausgesetzt.

Als Nr. 1963, 1855, patentirt Gossage die Darstellung von Ammoniumbicarbonat durch Destillation der Lösungen von Sesqui- oder Monocarbonat und die Anwendung des Destillationsproductes, entweder als Dampf oder nach der Condensation, zur Zersetzung von Kochsalz.

Als Nr. 2616, 1857, patentirt Th. Bell die Einführung der Gase von der trockenen Destillation von Leder oder Knochen, nach Absonderung des Theers, in Kochsalzlösungen zur Abscheidung von Natriumbicarbonat; das Neue dabei sollte eben nur die directe Benutzung der Destillationsgase sein, welche aber, jedenfalls wegen ihrer großen Verunreinigungen, nicht gut möglich ist.

Das vorher erwähnte Patent von Schlösing hatte im Wesentlichen folgenden Inhalt. Man sollte eine Kochsalzlösung in horizontalen Cylindern mit Rührvorrichtung mit Kohlensäure und Ammoniak sättigen und das unabsorbirte Ammoniak in Koksthürmen durch eine Mischung von Chlorcalcium und Salzsäure zurückhalten; das entstehende Natriumbicarbonat sollte in Centrifugen ausgeschleudert, wenn erforderlich durch Decken mit reiner Bicarbonatlösung gereinigt, und in einer horizontalen eisernen Retorte geröstet werden, in welcher eine Schraubenwelle es von dem Eintrittsende langsam nach dem Austrittsende fortbewegt; das entweichende Kohlensäuregas sollte in der ersten Operation benutzt werden, und die weiter nöthige Kohlensäure durch einen Kalkofen geliefert werden, der zugleich die Retorte heizt. Auf 100 Thle. Wasser soll man 30 bis 33 Thle. Kochsalz, $8^1/_2$ bis 10 Thle. Ammoniakgas und überschüssige Kohlensäure anwenden.

Schlösing gründete mit Rolland 1855 eine kleine Fabrik zu Puteaux bei Paris, in der im ersten Jahre 86 Tonnen, im zweiten 230 Tonnen Soda

fabricirt wurden, worauf die Fabrik, die bei so kleinen Verhältnissen natürlich nur als Versuchs- und Demonstrationsobject dienen konnte, wieder einging, was also um 1857 geschehen sein muß. Schlösing und Rolland nahmen hierauf ein neues englisches Patent (Nr. 644, 1858), in dem sie sich namentlich bestrebten, den bis dahin nicht continuirlichen Proceß der Ammoniaksodafabrikation zu einem ganz continuirlichen zu machen. Es sollte in demselben Apparate, während eine bestimmte Quqntität Kochsalz in Bicarbonat umgewandelt und aus dem Gefäße entfernt wird, eine entsprechende Quantität Chlornatrium dem Apparate zugeführt, ein entsprechendes Quantum Ammoniak aus der abfiltrirten Flüssigkeit wiedergewonnen und in die Kochsalzlösung eingeleitet, und durch Rösten der entsprechenden Menge von Natriumbicarbonat, sowie durch Glühen von Kalkstein die nöthige Kohlensäure gleichzeitig eingeführt werden. Sie haben ihr Verfahren 1868 ausführlich beschrieben (Ann. Chim. Phys. [4], **14**, 5). Ihr Apparat besteht aus vier oder mehr liegenden, mit einander communicirenden Cylindern; in einen von diesen strömt eine Lösung von 30 Thln. Kochsalz in 100 Thln. Wasser ein und circulirt durch alle vier Cylinder, um aus dem letzten auszufließen. Dieser Lösung wird in dem zweiten Cylinder Ammoniak, entweder als Gas, oder aufgelöst in Salzlauge, und zwar 22 Thle. NH_3, zugeführt; auf ihrem weiteren Fortgange wird die Lauge zunächst mit Kalkofengasen, und endlich mit der reinen, durch Erhitzen des Bicarbonats und der von ihm abfiltrirten Flüssigkeit gewonnenen Kohlensäure in Berührung gebracht. Innerhalb der Cylinder befindet sich eine Art Schaufelräder zur Vertheilung der Flüssigkeit und Erleichterung der Absorption; die Cylinder werden von außen mit Wasser gekühlt. Die Gase werden dem Flüssigkeitsstrome entgegen durch einen Ventilator gesaugt, welcher zugleich eine Luftverdünnung hervorruft, und dadurch das Auslecken von Ammoniakgas aus den Fugen verhindert. Um aber das unabsorbirt entweichende Ammoniakgas zurückzuhalten, von dem ein Theil übrigens schon in dem ersten, mit reiner Kochsalzlösung gefüllten Cylinder zurückbleibt, läßt man die Austrittsgase durch einen mit Wasser gespeisten Koksthurm fließen und benutzt dessen Flüssigkeit später zum Auflösen von Kochsalz. Aus dem letzten Cylinder läuft die Salmiaklösung mit dem ausgeschiedenen festen Natriumbicarbonat ab; sie werden, wie in dem früheren Patent beschrieben, durch Centrifugiren getrennt, und mit etwas Wasser gewaschen (wobei $1^3/_4$ Proc. durch Lösung verloren gehen). Das Bicarbonat wird in der schon beschriebenen Cylinderretorte mit durchgehender Schnecke getrocknet und geglüht und das Kohlensäuregas mittelst eines Exhaustors abgesogen. Die vom Bicarbonate ausgeschleuderte Flüssigkeit wird in einem Cylinder durch Wasserdampf auf 50 bis 60° zur Austreibung der Kohlensäure, dann in einem anderen auf 100° zur Austreibung von Ammoniakgas erhitzt; dann wird sie in einem liegenden Cylinder mit Rührwelle mit Kalkmilch erhitzt; aus dem Salmiak wird dadurch Ammoniakgas ausgetrieben, dieses durch einen Kühler von Wasser befreit und dem Umsetzungsapparate wieder zugeführt. Aus 167 kg Chlornatrium erhält man nur 100 kg Soda, statt theoretischer 151 kg. Im Einzelnen soll man zur Erzeugung von 100 kg wasserfreier 99 procentiger Soda gebraucht haben:

167,0 kg $NaCl$ = 180 kg rohem Salz oder 5,57 Hl gesättigter Salzsoole,
68,5 „ CaO = 122 kg Kalkstein = 135 do. mit 10 Proc. Wasser,
32,0 „ NH_3 mit einem Verluste von höchstens 1 kg,
128,3 „ Steinkohle für die Destillationsapparate und die Dampfmaschine,
72,0 „ Koks für den Kalkofen und Bicarbonaterhitzungsapparat.

Dazu Arbeitslohn im Betrage von 1,40 Frcs. und Generalkosten (einschl. 6 Proc. Zinsen), je nach Umfang der Production 8,70 bis 9,67 Frcs. Diese Gestehungskosten würden nach einem Anschlage von Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. 1886, 45, 307) bei Anwendung von Siedesalz einen Gesammtbetrag von 21 Frcs., bei Salzsoole einen solchen von 20 Frcs. pro 100 kg Soda entsprechen.

Da zu jener Zeit, nach Mond (a. a. O.) der Verkaufspreis der Soda in Frankreich 65 bis 75 Frcs. betrug, so müßte trotz der Salzsteuer von 10 Frcs. pro 100 kg Salz, also 18 Frcs. pro 100 kg Soda, ein ganz enormer Gewinn übrig geblieben sein, und man versteht absolut nicht, wieso die Erfinder in ihrem oben angeführten Aufsatze von 1868 angeben konnten, sie hätten die Fabrikation wegen „fiscalischer Schwierigkeiten“ aufgeben müssen, da sie Salzsteuer auf 180 kg, die Leblanc-Fabrikanten aber nur auf 150 kg hätten bezahlen müssen. Das hätte ja nur einen Unterschied von 3 Frcs. pro 100 kg Soda in der Steuer gemacht, welcher bei jenen angeblich so niedrigen Gestehungskosten gar nicht in Betracht kommen konnte. Hierauf hat Solvay schon 1878, und Mond (a. a. O.) 1885 aufmerksam gemacht, und dieser Widerspruch wird auch von Scheurer-Kestner (a. a. O.) durchaus nicht aufgeklärt. Es ist demnach ganz unglaublich, daß Schlösing und Rolland so billig fabricirt haben, wie sie es 1868 hinstellten; sonst hätten sie unbedingt reichliches Capital für eine so ungeheuren Gewinn bietende Fabrikation gefunden. Sie haben jedenfalls u. a. weit mehr Ammoniak verbraucht, als sie zugeben, und man kann wohl mit Bestimmtheit sagen, daß auch die ganze mechanische Einrichtung des praktisch angewendeten Apparates nicht brauchbar war.

Dies geht eigentlich schon von selbst daraus hervor, daß dieselben Erfinder das oben erwähnte, ganz einschneidende Aenderungen des Apparates enthaltende Patent von 1858 nahmen, also ein Jahr nach der thatsächlichen Einstellung ihrer Fabrikation. Sie nehmen dabei das Verdienst in Anspruch, zuerst eine „continuirliche“ Fabrikationsweise eingeführt zu haben; aber gesetzt auch, daß dies der Fall wäre, so ist dies doch eben nur auf dem Papiere geschehen. Hätten sie wirklich auch nur versuchsweise damit gearbeitet, so wäre dies gewiß in dem oben angeführten Aufsatze von Scheurer-Kestner hervorgehoben worden, dessen Hauptzweck es war, das Verdienst seiner Landsleute gegenüber den englischen Erfindern ans Licht zu stellen. Es ist ganz klar, daß das Patent von 1858 immer nur Project geblieben ist; in seiner von den Erfindern später, 1868, gegebenen genauen Beschreibung (vergl. oben), zu einer Zeit, als es längst verfallen und werthlos geworden war, kann man auch nicht, wie dies oft geschehen ist, ein besonderes Verdienst erblicken, das eine besondere Ehrung gerade dieser Erfinder gegenüber der großen Anzahl anderer, die auf diesem Gebiete nicht

mehr und nicht weniger geleistet haben, rechtfertigen würde. Gewiß hat nur das hervorragende Ansehen Schlösing's und die von seinen Schülern und Freunden dafür gemachte Reclame gerade sein Verfahren als eine wichtige Etappe in der Geschichte dieser Industrie hinstellen lassen, was sie nach Ausweis der Thatsachen gar nicht gewesen ist. Die von ihm und Rolland wirklich gemachten Versuche waren, wie Mond hervorhebt, nicht erfolgreicher, waren nicht in größerem Maßstabe angestellt, und dauerten nicht länger, als die ihrer Vorgänger.

Großes Verdienst um die gründlichere Untersuchung der Reactionen des Ammoniaksodaprocesses im Laboratorium gebührt Heeren (Dingl. Journ. **149**, 17; Wagner's Jahresber. 1858, S. 97), dessen für die Praxis bestimmte Vorschläge wir natürlich nicht nach heutigem Maßstabe messen dürfen. Er bemerkt, daß die durch Verbrennung von Kohle erhaltene Kohlensäure zu sehr durch Stickstoff und unzersetzte atmosphärische Luft verdünnt sei und in diesem Zustande viel zu langsam von der Flüssigkeit absorbirt werde. Man solle daher die Kohlensäure aus Kalkstein und Salzsäure machen, da ohnehin die Salzsäure in Sodafabriken oft eine Quelle von Verlegenheit sei. [Leider erzeugt ja aber, abgesehen von dem Umstande, daß man heute über die Salzsäure ganz anders urtheilt, eine Ammoniaksodafabrik eben keine Salzsäure, und wäre also immer darauf angewiesen, eine Sodafabrik nach alter Methode ad hoc zur Seite zu haben — ein augenscheinlich unausführbares Verlangen. Uebrigens würde solche Kohlensäure selbst zu seiner Zeit nur dann nicht zu theuer gewesen sein, wenn man das Natriumbicarbonat als solches in den Handel hätte bringen können.] — Heeren schlägt nun vor, die Kochsalzlösung mit ein wenig Soda zu versetzen, um sie von Magnesia und Kalk zu befreien, durch ein Taylor'sches Filter den Niederschlag abzutrennen, die klare Lösung in eine kleine Bleikammer zu bringen und dort mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in wasserfreiem Zustande zu sättigen. Man darf nicht das Aequivalent, nämlich auf 100 Thle. Salz 44 Thle. Ammoniak, anwenden, weil dann die Zersetzung nur zu $^2/_3$ erfolgt, so daß aus 100 Thln. Salz nur 105, statt theoretischer 158 Thle. Bicarbonat erfolgen. Wendet man dagegen nur 1 Aeq. NH_3 auf 2 Aeq. $NaCl$ an, so erfolgt die Zersetzung hinsichtlich des Ammoniaks bis zu $^4/_5$, und obwohl dabei das überschüssige Kochsalz factisch verloren geht, so ist dies noch immer besser als der umgekehrte Weg, wobei viel Ammoniak verloren gehen würde. Es wird nun Kohlensäure in die Flüssigkeit geleitet, aber von ihr sehr langsam aufgenommen, wenn man nicht Druck anwendet, was jedenfalls vorzuziehen ist. Zur Trennung des krystallinischen Niederschlages von Bicarbonat von der Flüssigkeit empfiehlt Heeren erst die Anwendung der Centrifuge oder des „Nutschapparates", dann systematisches Decken mit reiner Bicarbonatlösung, und zuletzt starkes Pressen. Beim Abnutschen geht etwas Ammoniumcarbonat mit der ausgesogenen Luft fort, kann aber nicht mit Vortheil wiedergewonnen werden. Die abgesaugte oder centrifugirte Salmiaklösung enthält noch etwas Ammoniumcarbonat; sie wird in einer eisernen Blase mit Kalkhydrat destillirt und das übergehende Ammoniak in einer Kochsalzlösung verdichtet. Um das mit übergehende Wasser unschädlich zu machen, wendet man einen Theil des Salzes in festem Zustande an; wo man aber mit natürlicher Soole arbeitet, muß man das Ammoniak nach Art der Alkohol-

rectification dephlegmiren. Will man das Ammoniak nicht als solches, sondern gleich als kohlensaures austreiben, so dampft man die salmiakhaltige Flüssigkeit bis zur Trockne oder bis zum Krystallisiren des Salmiaks ein, mischt ihn mit der doppelten Menge Kreide oder gemahlenem Kalkstein und glüht gelinde in eisernen Retorten; damit das in der Glühhitze erweichende Chlorcalcium sich leichter aus der Retorte entfernen läßt, setzt man dem Salmiak die gleiche Gewichtsmenge feuchten Thones zu und formt diese beiden mit dem Kalkstein in kurze Cylinder von etwas kleinerem Durchmesser als die Retorte, welche sich nachher leicht aus ihr entfernen lassen. — Heeren stellt eine Calculation für nach diesem Systeme gewonnene Soda an, wonach 50 kg sich auf 12,25 Mk. stellen würden, aber ohne Berechnung von Generalkosten und von Salzsäure; mit Berechnung derselben kommt er auf beinahe 16,50 Mk. pro 50 kg. Das Bicarbonat, wenn man es als solches verkaufen wollte, würde sich ohne Salzsäure auf 14,50 Mk., mit dieser auf reichlich 18 Mk. calculiren. (Das Bicarbonat ist vermuthlich darum höher veranschlagt als die Soda, obwohl doch 84 des ersten nur 53 des letzten geben, weil man die Fabrikation in kleinerem Maße betreiben muß; übrigens ist die Calculation natürlich nur hypothetisch, nicht aus praktischem Betriebe entnommen.)

Die spätere Geschichte des Ammoniaksodaverfahrens ist unleugbar in allererster Linie mit dem Namen Solvay verknüpft. Ernest Solvay (dessen Bruder Alfred sich auch große, aber doch wohl nur geschäftliche Verdienste um die Entwickelung des Verfahrens erworben hat) scheint die erste Idee zu seinem Verfahren schon 1861 gefaßt zu haben. Nach seinen Mittheilungen (z. B. an Scheurer-Kestner a. a. O.) hat er am 15. April 1861 ein Patent genommen, aber wohl nur in seinem Heimathslande Belgien; sein erstes englisches Patent datirt vom 11. December 1863 (Nr. 3131); das erste französische (Nr. 60920) vom 19. November 1863; ein früheres Patent ist auch in seinen späteren Patenten nicht erwähnt. Die erste Fabrik nach seinem Systeme wurde erst 1863 zu Saint-Josse-ten-Node bei Brüssel, eine größere 1865 in Couillet bei Charleroi angelegt. Ich habe es aus Solvay's eigenem Munde, daß er anfangs glaubte, die Reaction des Ammoniaksodaverfahrens neu gefunden zu haben, und daß es ihm natürlich völlig unbekannt war, wie viele Versuche mit demselben in verschiedenen Ländern schon angestellt worden waren, alle erfolglos und mit schweren Verlusten verbunden. Hätte er hiervon gewußt, so hätte er sicher den Muth nicht gehabt, seinerseits an die Sache zu gehen, und zwar mit aller Energie und unter Gefährdung seines ganzen Vermögens und Inanspruchnahme desjenigen seiner Verwandten. Es gehörte in der That damals nicht nur gewöhnliche Energie und nicht nur das, von Solvay allerdings in hervorragendstem Maße besessene, Geschick im Ersinnen mechanischer Einrichtungen, sondern ein beinahe zum Fanatismus gehender Glaube an den ungeheuren Werth seiner Erfindung dazu, um sich durch die vieljährigen Fehlschläge und schweren Verluste bis zur glänzenden Durchführung seiner Idee hindurchzuringen. Im Jahre 1869 stellte er allerdings seine Soda schon in Paris aus, empfing aber dafür nur die Bronzemedaille, und mit Recht, denn sein Verfahren war damals noch lange nicht auf dem Standpunkte wirklicher Lebensfähigkeit angelangt, und das Preisgericht

konnte ihn unmöglich höher als seine vielen Vorgänger stellen, von denen ja auch mehrere ihre Fabriken einige Jahre betrieben hatten.

In den nächsten Jahren vervollkommnete E. Solvay (kräftig unterstützt durch seinen Bruder Alfred und durch Hanrèz) die Apparate, so daß er es im Jahre 1872 wagen konnte, eine nicht nur für jene Zeit colossal zu nennende Fabrik zu Varangéville bei Nancy anzulegen, welche 1873 in Betrieb kam und die Welt davon überzeugte, daß hier ein unbedingter Erfolg vorlag. Die neuen Formen der Apparate finden sich in dem englischen Patente Nr. 1525 vom 18. Mai 1872, und dem französischen Nr. 95 558, ebenfalls vom 18. Mai 1872. Weitere wichtige Patente sind die englischen Nr. 999, 1904, 2143 von 1876, das deutsche Nr. 1286 (vom 1. Dec. 1877), Nr. 1733 (27. Nov. 1877) und viele spätere, in den folgenden Abschnitten anzuführende.

Es sei übrigens gleich erwähnt, daß die allermeisten der von Solvay patentirten Apparate zwar höchst sinnreich ausgedacht, aber viel zu complicirt waren, und zum Theil überhaupt nie ausgeführt, zum Theil längst durch viel einfachere, schon früher oder gleichzeitig von Anderen angewendete Constructionen ersetzt worden sind, wie wir später im Einzelnen sehen werden. Von Solvay's originellen Erfindungsgedanken scheint heute im Wesentlichen nur noch der Kohlensäure-Fällungsthurm, und auch dieser in erheblich abgeänderter Form angewendet zu werden.

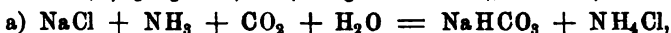
Wenn auch Solvay diesen mit seinem Namen am meisten verknüpften Erfindungsgedanken des hohen Fällthurmes, der sich noch heute in allen Fabriken dieses Complexes von Riesenfirmen findet, wohl schon früher gefaßt hatte, so sind es doch erst seine im Jahre 1872 patentirten Verbesserungen, welche das Verfahren zu einem vollkommen brauchbaren gemacht haben, aber in der That dann auch in so durchschlagender Weise, daß er schon 1873 bei der Wiener Weltausstellung durch die Verleihung des Ehrendiploms ausgezeichnet wurde, und von da ab die Ueberzeugung allgemein wurde, das Leblanc-Verfahren habe nunmehr einen ebenbürtigen, ja vielleicht einen überlegenen Nebenbuhler erhalten. Wir wollen also unsere historische Skizze mit Solvay's Auftreten abschließen, und alle folgenden Erfindungen (wie auch einige vorhergegangene) bei der Beschreibung der einzelnen Operationen anführen. Doch sei schon jetzt hervorgehoben, was schon aus der oben gemachten Bemerkung hervorgeht, daß Solvay's so sinnreiche Einrichtungen keineswegs die einzige Lösung des Problems der Ammoniaksodafabrikation darstellen; vielmehr besteht eine Anzahl von erfolgreich und mit Gewinn arbeitenden Ammoniaksodafabriken, welche ganz andere Einrichtungen als Solvay haben und welche dieselben den seinigen, die ja nach Erlöschen der Patente Gemeingut geworden sind, entschieden vorziehen. Wie weit sie dazu berechtigt sind, entzieht sich schon darum einer bestimmten Beurtheilung, weil kaum eine Fabrikation mit größerem Geheimniß umgeben ist, als gerade diese; eine Widerlegung dieser Behauptung kann auch nicht in dem enormen finanziellen Erfolge der Solvay'schen Fabriken gesucht werden, für den noch andere als rein technische Factoren maßgebend sind.

Erwähnt sei noch, daß 1872 in Couillet täglich 10 Tonnen Soda in zwei „Elementen“ gemacht wurden. Für die englische Fabrik von Brunner,

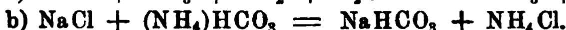
Mond u. Co. in Winnington construirte L. Mond unter Solvay's Leitung gleich größere „Elemente“ von 20 Tonnen Leistung, und später kam man auf 60 Tonnen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 527).

Theorie des Ammoniaksodaverfahrens.

Gegenüber den früher so vielfach aus einander gehenden Ansichten über die Theorie des Leblanc-Processes ist diejenige des Ammoniaksodaprocesses anscheinend von außerordentlicher Einfachheit. Sie läßt sich in einer der beiden folgenden Formen ausdrücken, welche natürlich auf dasselbe herauskommen, vor allem bei Berücksichtigung der heute so allgemeinen „Dissociationstheorie“:

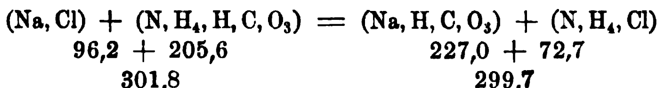


$$a)\ NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl,$$



$$b)\ NaCl + (NH_4)HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

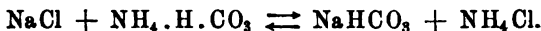
Wir werden sehen, daß die Form a) dem von Solvay und den meisten Anderen eingeschlagenen Wege, die Form b) unter anderem dem neuen Schlösing'schen Verfahren (von 1878) am meisten entspricht. Aber in Wirklichkeit ist die Sache nicht so einfach wie sie scheint. Schon die „Wärmetönung“ bei dieser Reaction zeigt uns, daß die Tendenz zu ihrer Durchführung keine sehr starke sein kann. Wenn wir nämlich in der Gleichung b) die Bildungswärmen aller vier in Betracht kommenden Körper aus ihren einzelnen Elementen einführen, so finden wir:



$$(Na, Cl) + (N, H_4, H, C, O_3) = (Na, H, C, O_3) + (N, H_4, Cl)$$
$$96{,}2 + 205{,}6 \qquad\qquad 227{,}0 + 72{,}7$$
$$301{,}8 \qquad\qquad 299{,}7$$

Das heißt: die Bildungswärmen beider Systeme sind fast ganz gleich; ja nach den hier gegebenen Zahlen wäre sogar die Wärmetönung für die angeführte Gleichung eine negative; doch muß man berücksichtigen, daß im Allgemeinen die Genauigkeit thermochemischer Daten obiger Art nicht hinreichend ist, um bei so kleinen Unterschieden bestimmte Schlüsse zu ermöglichen, und daß außerdem diese Daten sich je nach der Reactionstemperatur so weit verschieben können, daß ein kleines Minus in ein kleines Plus übergehen kann.

Unter allen Umständen spricht schon diese Betrachtung, wie übrigens alle bekannten Thatsachen, dafür, daß wir es hier im eminenten Sinne mit einer umgekehrten Reaction zu thun haben, die wir also schreiben müssen:



$$NaCl + NH_4.H.CO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Ob die Reaction im Sinne des einen oder des anderen Pfeiles vor sich geht, hängt wie in allen derartigen Fällen von zwei, übrigens eng mit einander zusammenhängenden Umständen ab, nämlich erstens von der Massenwirkung, d. h. dem Ueberschusse des einen oder anderen der auf einander wirkenden Körper, zweitens davon, welcher der vier möglichen Körper unter den obwaltenden Umständen sich in einer nicht mehr oder doch schwer reactionsfähigen Form (als fester Körper oder aber als Gas) ausscheiden, sich dadurch der weiteren Reaction im umgekehrten Sinne entziehen und die Massenwirkung der zurückbleibenden Körper immer wieder im Sinne derselben Reaction leiten kann.

Im vorliegenden Falle ist diejenige Bedingung, welche den Ausschlag nach der einen oder anderen Richtung giebt, in erster Linie die Temperatur. Bei niedriger Temperatur ist die Tendenz für die Reaction im Sinne des Pfeiles ⟶ am größten, weil sie durch die Ausscheidung des schwer löslichen Natriumbicarbonats begünstigt wird. Bei höherer Temperatur dagegen (oder auch unter solchen Umständen, welche bei niedriger Temperatur eine Verdunstung begünstigen) muß die Reaction im Sinne des Pfeiles ⟵ eintreten, weil der einzig flüchtige unter den vier Körpern das Ammoniumbicarbonat ist; daß dieser Körper gar nicht als solcher verdampft, sondern sich dabei sofort in NH_3, CO_2 und H_2O dissociirt, ist für unsere jetzige Betrachtung gleichgiltig.

Man darf aber doch nicht schließen, daß man gar nicht niedrig genug mit der Temperatur gehen könne, um die gewollte Reaction ⟶ herbeizuführen. Man muß nämlich bedenken, daß bei allzu niedriger Temperatur nicht nur das Natriumbicarbonat, sondern auch alle drei anderen Körper sich theilweise im festen Zustande ausscheiden werden, und dies setzt der praktisch anzuwendenden Temperaturerniedrigung sehr bald eine Grenze. In der That ist es unter keinen Umständen möglich, das gesammte Bicarbonat frei von den anderen Körpern zur Ausscheidung zu bringen, und die Umsetzung im Sinne ⟶ wäre von vorn herein viel zu unvollständige, als daß man sie praktisch verwenden könnte, wenn man die beiden Ausgangskörper NaCl und $NH_4 . N . CO_3$ gerade im molecularen Verhältnisse anwenden wollte. Es bleibt aber nichts übrig, als die Reaction ⟶ noch durch Massenwirkung zu befördern, was sich übrigens in der Praxis von selbst dadurch herstellt, daß ein erheblicher Theil des Kochsalzes unzersetzt bleibt.

Es ist schon früher auf die älteren Arbeiten von Heeren und von Schlösing aufmerksam gemacht worden, aus denen hervorgeht, daß die Umsetzung nicht so glatt vor sich geht, als die Gleichung es anzeigt, daß vielmehr nur $^2/_3$, allenfalls $^4/_5$ des Kochsalzes in Natriumbicarbonat übergehen. Die in einem seiner Patente von Solvay behauptete fast vollständige Umwandlung des Kochsalzes ist gewiß von ihm selbst sehr bald als ein Irrthum erkannt worden. Später sind weitere theoretische Beiträge zu diesem Verfahren geliefert worden. Al. Bauer (Die Chemische Großindustrie, S. 11; Deutsch. Chem. Ges. Ber. 7, 272) hebt hervor, daß die Unvollständigkeit der Umsetzung nicht nur, wie Schlösing und Rolland meinten, an der theilweisen Löslichkeit des Natriumbicarbonates, sondern auch an dem Umstande liege, daß die Carbonate des Natriums sich mit Salmiak in Ammoniumcarbonate und Chlornatrium umsetzen können, und zwar unter den verschiedensten Umständen; z. B. bei freiwilliger Verdunstung einer Lösung von Natriumbicarbonat und Salmiak bei 8 bis 15°; ebenso bei freiwilliger Verdampfung im Kohlensäurestrome und auch bei nicht völlig concentrirten, mit Kohlensäure gesättigten Lösungen, welche einer Temperatur von — 15° ausgesetzt werden. Wir haben dann also die oben mit dem Pfeil ⟵ bezeichnete Umkehrung der Reaction, die bei höherer Temperatur vollständig wird. Auch Günsburg (Deutsch. Chem. Ges. Ber. 7, 644) hat denselben Vorgang, also die Umkehrung der Reaction im Ammoniaksodaprocesse, bei allen seinen Versuchen bemerkt, und ihn schon als selbstverständlich vorausgesetzt, wenn man die Flüchtig-

keit des Ammoniumbicarbonates und die Löslichkeit der in Frage kommenden Salze bei verschiedenen Temperaturen berücksichtigt. Derjenige Antheil des Natriumbicarbonats, welcher in der Salmiaklösung gelöst bleibt, wird daher stets verloren gehen, und man wird von vornherein darauf hinarbeiten müssen, eine möglichst gesättigte Salmiaklösung zu erhalten, welche bei bestimmtem, zu ermittelndem Drucke ein möglichstes Minimum von Natriumverbindungen enthalten wird. Er fand, daß bei gewöhnlicher Temperatur und Druck 100 Thle. einer bei 17° gesättigten Salmiaklösung 25,89 Thle. Salmiak und noch 5,742 Thle. Natriumbicarbonat in Lösung halten. Dies wird eintreten, wenn bei gewöhnlicher Temperatur auf 58,5 Thle. NaCl 180 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 10,396 Proc. kommen.

Nach Versuchen von Honigmann (angeführt von Landolt, in Hofmann's Wiener Ausstellungsber. 1875, 1, 452) gab I. eine Lösung, welche im Liter enthielt:

265 g NaCl (= 104 g Na) und
77 „ NH_3 (= 1 Aeq. NaCl : 1 Aeq. NH_3)

nach dem Sättigen mit Kohlensäure bei 15° unter gewöhnlichem Druck:

a) einen Niederschlag, bestehend aus:

251 g $NaHCO_3$ (= 69 g Na) und
33 „ $(NH_4)HCO_3$ (= 7 g NH_3);

b) eine Lösung, enthaltend:

35 g Na als NaCl oder $NaHCO_3$ und
70 „ NH_3 als NH_4Cl und $(NH_4)HCO_3$.

II. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung, welche im Liter 331 g NaCl (= 130 Na) und 70,8 g NH_3 (= 4 NaCl : 3 NH_3) enthielt, wurden erhalten:

a) im Niederschlage:

286,2 g $NaHCO_3$ (= 78 g Na) und
15 „ $(NH_4)HCO_3$ (= 3,2 g NH_3);

b) in der Lösung:

52 g Na als NaCl resp. $NaHCO_3$ und
67,5 „ NH_3 als NH_4Cl resp. $(NH_4)HCO_3$.

Demnach sind von 100 Thln. als Kochsalz angewendeten Natriums in Bicarbonat übergeführt worden:

Bei Versuch I. (NaCl + NH_3) . . . . . 66 Thle.,
„ „ II. (4 NaCl + 3 NH_3) . . . . 60 „

oder hinsichtlich des Ammoniaks berechnet, wurden auf 100 Thle. desselben als Bicarbonat ausgefällt:

Bei Versuch I. (NaCl + NH_3) . . 90 Thle. Natrium,
„ „ II. (4 NaCl + 3 NH_3) . 110 „ „

Zu beachten ist noch, daß sich bei Versuch II. viel weniger Ammoniumbicarbonat mit dem Natriumbicarbonat ausgeschieden hat, als bei Versuch I.

(Die Schlußfolgerung aus obigen Versuchen ist natürlich die, daß, wo das Kochsalz billig genug ist, es viel besser ist, auf 4 Mol. desselben nur 3 Mol. NH_3 anzuwenden; dies stimmt freilich ganz und gar nicht mit der Günsburg'schen Forderung, auf 85,5 NaCl 18,72 HN_3, also bedeutend mehr als ein Aequivalent zu nehmen. Bei 15° kann man übrigens in der Praxis unmöglich arbeiten, wie wir sehen werden.)

Zu beachten für die Ammoniaksodafabrikation sind die Bd. II, S. 49 angeführten Versuche von Reich über die Löslichkeit von Natriumbicarbonat in Kochsalzlösungen.

Weitere Untersuchungen über die Theorie des Ammoniaksodaprocesses verdanken wir Schreib (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 283; 1889; S. 445 und 486). Er hebt hervor, daß er nie eine höhere Ausfällung als 4/5 des Natriums erzielen konnte. Die Höhe der Ausfällung hängt hauptsächlich von den Verhältnissen zwischen NH_3 und NaCl, dann auch von der Temperatur, aber kaum vom Drucke ab. In Bezug auf den ersteren Umstand untersuchte er zunächst, wie weit die Löslichkeit des Chlornatriums durch die Gegenwart von Ammoniak beeinflußt wird. 1 Liter gesättigter Kochsalzlösung enthält bei 15° 317,8 g NaCl, bei Gegenwart von Ammoniak aber erheblich weniger, wie folgende Tabelle zeigt (bei der die Zahlen Gramme pro 100 ccm Lösung bedeuten):

NH_3 Vol.-Proc.	NaCl Vol.-Proc.	NH_3 Vol.-Proc.	NaCl Vol.-Proc.
3,5	29,5	8,0	26,8
4,0	29,2	8,5	26,4
4,5	28,9	9,0	26,1
5,0	28,6	9,5	25,7
5,5	28,3	10,0	25,4
6,0	28,0	10,5	25,1
6,5	27,7	11,0	24,8
7,0	27,4	11,5	24,4
7,5	27,1	12,0	24,1

Es ist nur eine einzige Lösung möglich, die mit Chlornatrium gesättigt ist, und zugleich genau 1 Mol. NH_3 auf 1 Mol. NH_3 enthält, nämlich eine solche, welche 7,8 Vol.-Proc. NH_3 auf 26,8 Vol.-Proc. NaCl enthält. In der Fabrikation kommen natürlich auch Lösungen vor, die weniger Chlornatrium enthalten, als sie nach ihrem Ammoniakgehalte auflösen könnten. Schreib stellte nun (im Kleinen) eine Reihe von Versuchen mit Lösungen von verschiedener Concentration an, sämmtlich bei 18° und mit Carbonisation bis zur völligen Erschöpfung, mit folgenden Ergebnissen. Zunächst kommen Versuche mit concentrirten Lösungen.

Ursprüngliche Lösung				Carbonisirte Lösung					
Nr.	° B.	NH_3 Proc.	NaCl Proc.	° B.	NH_3 Proc.	NaCl Proc.	NH_4Cl Proc.	Grad der Umsetzung	Na_2CO_3 Gramme im Liter
1	22,4	3,4	29,6	21,4	0,6	20,1	9,1	33,1	90,0
2	21,0	4,5	29,1	20,2	1,0	17,9	10,8	40,0	—
3	20,8	4,9	28,6	—	—	14,8	14,9	52,3	—
4	19,1	5,9	27,9	—	—	11,0	16,8	62,5	—
5	19,0	6,1	27,6	17,2	0,7	11,0	16,4	62,0	—
6	19,0	6,3	27,4	17,1	1,2	10,9	16,4	62,5	138
7	18,9	6,6	27,3	—	1,3	10,2	16,1	63,1	146
8	18,7	6,8	27,4	—	—	9,9	19,0	67,6	156
9	18,4	7,2	27,2	—	1,3	9,3	17,9	67,8	154
10	17,4	8,9	25,8	—	1,3	7,4	18,8	73,6	168
11	14,4	11,5	24,3	—	1,3	7,3	18,5	73,6	145
12	13,4	13,2	23,5	—	2,9	9,5	14,2	62,0	132

Im Großen werden natürlich die Ergebnisse mit den obigen nicht identisch sein, aber man sieht doch deutlich den richtigen Weg. Bei niedrigem Ammoniakgehalt vollzieht sich zwar die Carbonisirung schnell, aber die Ausbeute ist gering, es geht viel Salz verloren, und man hat große Flüssigkeitsmengen zu destilliren. Bei sehr hohem Ammoniakgehalt ist zwar die Ausbeute größer und der Salzverlust geringer, aber dafür braucht man mehr Ammoniak, die Carbonisirung dauert länger und der Betrieb wird durch das Mitreißen von Ammoniumcarbonat in Folge von Rohrverstopfungen erschwert. Die Grenzen der in der Praxis angewendeten Lösungen liegen zwischen Nr. 3 bis 9; am richtigsten dürften Nr. 6 und 7 sein. Im wirklichen Betriebe ist eine so durchgreifende Carbonisirung, wie bei diesen Versuchen, allerdings nicht zu erreichen, weshalb auch die bei diesen erreichte Maximalumsetzung von 73,6 Proc. gewiß selten erreicht werden wird. Auch tritt beim Auswaschen der Mutterlauge aus dem gefällten Bicarbonate ein Verlust an demselben ein, der im Kleinen 5 Proc., im Großen 10 Proc. und mehr von der Soda beträgt.

Folgende Versuche wurden mit verdünnteren Lösungen ausgeführt, die in Bezug auf den Ammoniakgehalt den gleichen Nummern in der vorigen Tabelle

Ursprüngliche Lösung				Carbonisirte Lösung					
Nr.	° B.	NH_3 Proc.	NaCl Proc.	° B.	NH_3 Proc.	NaCl Proc.	NH_4Cl Proc.	Grad der Umsetzung	Na_2CO_3 Gramme im Liter
4	15,8	5,9	22,9	—	—	7,4	15,2	69,1	—
8	13,6	6,8	20,5	—	—	5,9	14,7	70,3	—
9	14,8	7,2	22,6	—	—	6,9	15,3	70,5	—

entsprechen. Wir sehen, daß bei gleichem Salzgehalt der Grad der Umsetzung etwas höher ist; aber dieser Vortheil verschwindet gegenüber den Nachtheilen einer schwierigeren Carbonisirung, geringerer Ausbeute und dadurch erhöhten Kosten. Verdünnte Lösungen werden daher in der Praxis wohl nie angewendet.

Während nach der Theorie auf 100 kg Soda von 97 bis 99 Proc. nur 110 kg reines NaCl, oder etwa 115 kg gewöhnliches Kochsalz kommen, braucht man in der Praxis mindestens 200, meist wohl 220 und manchmal noch mehr; doch sollte letzteres nicht vorkommen. Mithin gehen etwa 100 kg Salz verloren.

Mit Chlornatrium gesättigte Ammoniaklösungen vermögen nach hinreichender Carbonisirung wieder mehr NaCl aufzunehmen, da die Bedingungen sich nunmehr geändert haben, und an Stelle des Kochsalzes und Ammoniaks Chlorammonium und Ammoniumcarbonat getreten sind, während ein großer Theil des Natriumbicarbonats (auch Ammoniumbicarbonat) ausgefallen ist. Eine carbonisirte Lösung, welche noch viel Ammoniumbicarbonat enthält, giebt bei Zusatz von Chlornatrium eine Abscheidung von Natriumbicarbonat. Am zweckmäßigsten ist es also, der zu carbonisirenden Lösung von Anfang an einen Ueberschuß von NH_3 zu geben, und eine diesem Ueberschusse entsprechende Menge von festem NaCl während der Carbonisirung zuzusetzen. Das feste Kochsalz löst sich in dem Maße, wie sich Natriumbicarbonat ausscheidet, in der Flüssigkeit auf und hält sie dadurch in dem Zustande, in dem das $NaHCO_3$ möglichst schwer löslich ist. Man kann in der That auf diesem Wege im Kleinen bis zu einer Umsetzung von 80 Proc. kommen. Auch vollzieht sich die Carbonisation in der concentrirten Lösung viel leichter und die Kohlensäure wird besser verwerthet. (Dieses von Schreib erwähnte Verfahren ist bekanntlich von Solvay u. A. von Anfang an angewendet worden.)

Schreib beschreibt a. a. O. noch ein anderes Verfahren zur Verbesserung der Ammoniaksodafabrikation. Statt nämlich die vom Bicarbonate abfiltrirten Endlaugen wie gewöhnlich sofort in die Ammoniakdestillation zu bringen, wobei das in ihnen enthaltene Chlornatrium verloren geht, behandelt er sie mit festem Kochsalz unter gleichzeitiger Einleitung von Ammoniakcarbonat oder Ammoniak und Kohlensäure, unter starker Abkühlung. Hierdurch wird Kochsalz und Ammoncarbonat in Lösung geführt, während Ammonchlorid sich in fester Form ausscheidet. Schließlich bleibt in 100 ccm einer gesättigten Lösung bei + 5° z. B. 25,5 g NaCl auf 4,1 g NH_4Cl (Ausführlicheres a. a. O., 1889, S. 447). Wir kommen auf dieses Verfahren weiter unten zurück.

Der zur Beförderung der Umsetzung angewandte Ueberschuß von Chlornatrium bleibt in der vom festen Natriumbicarbonat getrennten Lösung, deren werthvollster Bestandtheil das Chlorammonium ist, neben Natrium- und Ammoniumbicarbonat. Bei der Wiedergewinnung des Ammoniaks aus dieser Mutterlauge entsteht noch mehr Chlornatrium durch die bei der Erhitzung eintretende Umsetzung:



$$NaHCO_3 + NH_4Cl = NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Alles dieses Chlornatrium bleibt in der aus den Ammoniakblasen abgelassenen Chlorcalciumlauge, und geht mit dieser verloren. Nur da, wo Kochsalz einen etwas höheren Werth hat, kann es sich lohnen, es durch Eindampfen der Laugen und Aussoggen zu gewinnen; dies wird sich darum sehr selten bezahlt

machen, weil man Ammoniaksodafabriken gerade an solchen Orten anlegt, wo das Chlornatrium fast gar keinen Werth hat.

Da auch unter den günstigsten Umständen bei der Ammoniaksodafabrikation für eine gewisse Menge Soda stets mehr Chlornatrium als bei dem Leblanc-Verfahren gebraucht wird (mindestens 20 Proc., aber bis 50 Proc.), so geht es schon hieraus hervor, daß man für die erstgenannte Fabrikation eine möglichst billige Salzquelle aufsuchen muß. Dies ist um so leichter zu erreichen, als man hier gar nicht die Kosten zur Abscheidung von festem Kochsalz aufzuwenden braucht, sondern vielmehr mit einer direct erbohrten Salzsoole arbeiten kann.

Von den anderweitigen Ausgangsmaterialien können wir den Kalk zur Wiedergewinnung des Ammoniaks mit dem für das Leblanc-Verfahren nöthigen Kalkstein vergleichen, um so mehr, als man ihn unbedingt an Ort und Stelle aus Kalkstein selbst brennen muß, um die für das Verfahren erforderliche Kohlensäure zu gewinnen. Dem Schwefel oder Schwefelkies und Salpeter des Leblanc-Verfahrens entspricht beim Ammoniakverfahren nur der Ammoniakverlust selbst, den man damit insofern in Parallele stellen kann, als der Schwefel und Salpeter, ebenso wie das Ammoniak, nur als Zwischenkörper zur Umwandlung von Chlornatrium dienen, welche eigentlich vollständig wiedergewonnen werden sollten, und bei denen man die unvermeidlichen Fabrikationsverluste so gering als möglich halten muß, wenn der Proceß wirthschaftlich durchführbar sein soll. Gerade darin, daß die Wiedergewinnung des Schwefels und Salpeters nicht in dem Maße wie die des Ammoniaks und nur mit größeren Kosten möglich ist, liegt einer der Nachtheile des Leblanc-Verfahrens gegenüber dem Ammoniakverfahren.

Einen ganz erheblichen Vorzug hat das Ammoniakverfahren in dem geringeren Verbrauch an Brennmaterial. Aus der thermochemischen Betrachtung (S. 10) geht hervor, daß bei der Hauptreaction des Verfahrens eigentlich gar kein theoretisch nothwendiger Kraftverbrauch stattfindet, und auch für die Nebenreaction der Wiedergewinnung des Ammoniaks aus dem Chlorammonium ist der Wärmeaufwand nicht sehr bedeutend (s. u.) Auch hat man es hier nicht mit den Umwegen zu thun, durch die beim Leblanc-Verfahren so viel Wärme verloren geht (Bd. II, S. 408). In der That wird beim Ammoniakverfahren der größte Theil des Brennmaterials nur zur Darstellung und mechanischen Fortbewegung der Kohlensäure verbraucht, nämlich Koks zum Brennen des Kalksteines und Kohle zur Erzeugung des Maschinendampfes behufs Pumpens der Kalkofengase. Die Regeneration des Ammoniaks wird häufig durch den Abdampf der zu letzterem Zwecke dienenden Gebläsemaschine bestritten, natürlich nicht umsonst, da man ja anderenfalls diese Maschine mit Condensation, also viel billiger, betreiben kann (s. im sechsten Capitel).

Die Zersetzung des Chlorammoniums durch Kalk selbst ist ein exothermischer, d. h. ein Wärme abgebender, nicht ein Wärme beanspruchender Vorgang; denn die Vereinigung (in wässeriger Lösung) von NH_3 mit CHl entspricht 12,27 W.-E., diejenige von $^1/_2\,CaO_2H_2$ mit $2\,HCl$ 13,95 W.-E., so daß noch ein Ueberschuß von 1,68 W.-E. bleibt. Freilich braucht man weit mehr als diesen, um die Verbindung des NH_3 mit Wasser zu lösen, d. h. das Ammoniak

in Gasform auszutreiben, nämlich 8,8 W.-E., und noch viel mehr in verdünnten Lösungen, weshalb man eben hier Brennmaterial nicht entbehren kann.

Das Chlor wird beim Ammoniaksodaverfahren in ebenso fester Bindung ausgeschieden, als es in den Proceß eintrat, ja eher noch ein wenig fester, denn (NaOH aq., HCl aq.) = 13,74 W.-E., $^1/_2$ [Ca(OH)$_2$ aq., 2 HCl aq.) = 13,95. Hieraus erklärt sich die Schwierigkeit, bei diesem Processe aus dem Chlorcalcium entweder Salzsäure oder freies Chlor darzustellen, was der Theorie nach ebenso viel Kraftverbrauch wie direct aus dem Chlornatrium bedingt, während beim Leblanc-Processe sofort die reactionsfähige Salzsäure entsteht.

Ein wie großes Gewicht auf die möglichst vollständige Wiedergewinnung des Ammoniaks gelegt werden muß, ergiebt folgende Betrachtung: 100 Thle. reines Na_2CO_3 sind äquivalent mit 32,8 NH_3 oder 162,25 $(NH_4)_2SO_4$. Da in Wirklichkeit nur zwei Drittel des Natriums in Carbonat übergehen, so müssen wir für je 100 Thle. Na_2CO_3 immer 50 NH_3 oder 250 $(NH_4)_2SO_4$ rechnen. Nun kosten 250 kg schwefelsaures Ammoniak etwa 60 bis 70 Mk., 100 kg reines Natriumcarbonat aber heute nur 8 Mk. Wir müssen daher die Forderung stellen, den Verlust des Ammoniaks auf ein Minimum zu beschränken. Wenn 99 Proc. der in Reaction getretenen Menge wiedergewonnen werden, so macht das eine verlorene Procent immer noch $2^1/_2$ kg schwefelsaures Ammoniak, im Werthe von mindestens 60 Pfg. aus. Früher war der Verlust viel größer, und noch vor wenigen Jahren haben wohl nur sehr wenige Fabriken mit so geringem Verluste gearbeitet, während heute die best geleiteten Fabriken mit weniger als der Hälfte davon auskommen sollen.

Ueberblick der Operationen.

Jede Ammoniaksodafabrikation muß zum Zwecke haben, Ammoniumbicarbonat auf Chlornatrium wirken zu lassen. Dies kann aber nicht nur vermittelst einer unendlichen Anzahl von Constructionen von Apparaten geschehen, sondern man kann auch die unter allen Umständen nothwendigen Vorbereitungsreactionen in sehr verschiedener Weise gruppiren. Das Chlornatrium ist immer als solches gegeben, aber auch hier entsteht schon eine principielle Verschiedenheit der Arbeit dadurch, daß man entweder mit festem Chlornatrium oder aber mit starker Salzsoole beginnen kann. Das Ammoniumbicarbonat dagegen muß in allen Fällen erst in der Fabrikation gebildet werden, und auch dies kann in verschiedener Weise geschehen. Man kann, wie Schlösing seit 1878, darauf ausgehen, Ammoniumbicarbonat in Substanz darzustellen und dann erst mit Chlornatrium in Wechselwirkung zu bringen; oder aber man stellt zunächst, wie die meisten anderen Erfinder, eine wässerige Lösung dar, die sowohl Chlornatrium, wie auch Ammoniak in möglichst großer Menge enthält, und läßt auf diese Kohlensäure in Ueberschuß einwirken, so daß das sich dabei bildende Ammoniumbicarbonat sofort nach seiner Entstehung sich mit Chlornatrium umsetzen kann, also nur soweit in Erscheinung tritt, als es durch die unvermeidliche Unvollkommenheit der Reaction (S. 12) bedingt wird. Auch diese zweite Form des Processes läßt sich wieder in zwei Abarten anstellen, nämlich entweder so, daß man eine concentrirte Salzsoole mit

gasförmigem Ammoniak sättigt, oder so, daß man festes Chlornatrium in concentrirter Ammoniaklösung auflöst. Daß in allen Fällen dem freien Ammoniak schon etwas kohlensaures beigemengt ist, hat keine principielle Bedeutung, da dies ja nur normales („neutrales") Ammoniumcarbonat sein kann, welches auf NaCl in Lösung nicht einwirkt.

Hiermit sind die Formen des Ammoniaksodaprocesses auch principiell noch lange nicht erschöpft; um jetzt nur eines zu erwähnen, braucht das umzusetzende Natriumsalz gar nicht Chlornatrium, sondern kann auch Natriumsulfat, Natriumnitrat u. dergl. sein. Das Ammoniak braucht nicht als freies, sondern kann als Schwefelammonium angewendet werden u. s. f. Wir können aber diese an sich viel weniger wichtigen Formen des Ammoniaksodaverfahrens nicht schon jetzt in einer Reihe mit den gewöhnlichen Operationen behandeln, und müssen sie in ein besonderes Capitel verweisen (das achte).

Es ist kaum nöthig zu sagen, daß eine der wichtigsten Operationen des Ammoniaksodaprocesses noch anzuführen ist, nämlich die Regeneration des Ammoniaks aus dem Chlorammonium (bezw. den anderen dabei gebildeten Ammoniaksalzen). Sie steht stets in innigster Verbindung mit den früher erwähnten, da die Quelle des Ammoniaks für dieselben zum allergrößten Theile unbedingt in dieser Regeneration zu suchen ist.

Endlich ist schon hier Vermerk davon zu nehmen, daß das Chlor des Chlornatriums schließlich bei der Regeneration des Ammoniaks in Chlorcalcium übergeht. Wenn auch bisher die auf dessen Verwerthung gehenden Bestrebungen wenig Erfolg gehabt haben, so müssen sie doch selbstverständlich angeführt werden, um so mehr, als in neuester Zeit die Aussicht auf Erfolg in dieser Richtung sich immerhin zu verbessern scheint.

Wir werden in den folgenden Capiteln die einzelnen Operationen der Ammoniaksodafabrikation beschreiben, ohne dabei eines oder das andere Verfahren eines bestimmten Erfinders als Ganzes hinter einander durchzunehmen, da ja die verschiedenen Formen der einzelnen Operationen in den meisten Fällen beliebig mit einander combinirt werden können. Wir werden in den meisten Fällen die Solvay'schen Verfahren voranstellen, schon darum, weil zur Zeit vielleicht neun Zehntel aller Ammoniaksoda in den Fabriken des Solvay-Cartells dargestellt werden; doch ist schon oben, S. 11, darauf aufmerksam gemacht worden, daß in diesen Fabriken selbst heutzutage nur ganz wenige der in Solvay's zahlreichen Patenten beschriebenen Einrichtungen überhaupt oder ohne wesentliche Veränderungen, namentlich Vereinfachungen, angewendet werden.

Zweites Capitel.

Die ammoniakalische Salzlösung.

I. Herstellung der Chlornatriumlösung.

Nur ausnahmsweise wird man mit festem, genügend reinem Chlornatrium anfangen. Denkbar ist dies nur da, wo dieses Salz einen äußerst geringen Werth hat, also z. B. in unmittelbarer Nachbarschaft von Steinsalzgruben oder von Meersalinen. Man kann ja in Neu-Staßfurt ein 98 bis 99 procentiges Steinsalz in beliebigen Mengen haben; aber selbst an der Grube ist dieses noch immer zu theuer für vorliegenden Zweck, und scheint bisher keine sehr bedeutende Ammoniaksodafabrikation darauf gebaut worden zu sein. Dies ist in bescheidenem Grade in einigen südfranzösischen Meersalinen der Fall, wo das durch Sonnenwärme und Windverdunstung abgeschiedene Salz an Ort und Stelle sehr billig zu stehen kommt (ohne die Salzsteuer etwa $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Frcs. pro Tonne). Wir werden später das für diesen Zweck speciell ersonnene Verfahren von Boulouvard beschreiben.

In der großen Mehrzahl der Fälle ist eine rentable Betreibung der Ammoniaksodafabrikation nur möglich, wenn wenigstens der größte Theil des Chlornatriums als concentrirte Salzsoole dargeboten ist, und somit die Kosten seiner Abscheidung und Wiederauflösung erspart werden. In dieser Form ist es allerdings ungemein billig. So rechnet man z. B. in Varangéville den Werth von 1000 kg NaCl in Form von an die Oberfläche gepumpter gesättigter Soole nur = 2 Frcs; in Cheshire = 6 d. (50 Pfg.), beides einschließlich des Gewinnes des Grundherrn bezw. Eigenthümers der Salzschichten, und der Pumpkosten. Die Kosten für das Salz als solches betragen also fast gar nichts; doch kommt in manchen Ländern, z. B. in Frankreich und Italien, eine ziemlich hohe Steuer (10 Frcs. pro 100 kg, selbst in Form von Soole!) dazu. In Deutschland zahlt bekanntlich das in der Industrie verwendete Salz keine Steuer, und auch die sonst etwas lästige Denaturirung fällt ja fort, wo man mit Soole anfängt. Neben der Soole wird übrigens doch immer noch etwas festes Salz gebraucht, in Varangéville früher etwa 20 Proc., neuerdings anscheinend viel weniger.

Die zu verwendenden Salzsoolen müssen natürlich in erster Linie genügend stark, d. h. fast oder besser ganz gesättigt sein. Eine gesättigte reine Kochsalzlösung enthält bei 15° etwa 26,4 g Gewichtsprocent NaCl, und hat das Volumgewicht 1,2043. (Genauere Angaben über Löslichkeit, specifische Gewichte und alle anderen Eigenschaften des Chlornatriums siehe Bd. II, S. 2 ff.; Vorkommen in der Natur, Zusammensetzung des Salzes 2c., ebend. S. 6 ff., Statistik S. 15 ff.)

Die natürlichen Salzsoolen sind für den vorliegenden Zweck kaum je genügend rein. Ihr Gehalt an Kalk-, Magnesia- und zuweilen auch Eisensalzen (vergl. über deren Bestimmung Bd. II, S. 77 ff.) ist hier sehr schädlich, da alle

diese Basen durch das Ammoniumcarbonat ausgefällt werden, das Natriumbicarbonat verunreinigen und aus diesem durchaus nicht mehr entfernt werden können. Die Magnesia bewirkt außerdem, wie wir später sehen werden, durch Bildung von Doppelsalzen mit Natriumcarbonat und Chlornatrium das Entstehen von sehr lästigen Krusten in den Apparaten. Es ist also unumgänglich nothwendig, die Soole von diesen Körpern möglichst zu reinigen, ehe man zur Ausfällung des Natriumbicarbonats kommt. Man hat diese Reinigung manchmal zwischen die eben erwähnte und die direct vorhergehende Operation (Darstellung der ammoniakalischen Soole) verlegt; am besten ist es aber, die rohe Soole zu reinigen, ehe sie der Behandlung mit Ammoniak ausgesetzt wird.

Zu diesem Zwecke wird die rohe Soole in große Behälter gebracht, in denen man sie mit genügend viel Fällungsmittel versetzt. Man kann, da man ja unter allen Umständen die Analyse der Soole kennen wird, zunächst so viel Kalk (als Milch) zusetzen, daß die Magnesiasalze zersetzt werden und dann so viel Ammoniumcarbonat zusetzen, daß auch die noch gelösten Kalksalze in Calciumcarbonat und Ammoniumsulfat u. s. w. umgesetzt werden. Einfacher ist es, gleich von vornherein genügend Ammoniumcarbonat zu verwenden, jedenfalls in Form einer dasselbe enthaltenden Salzsoole, wie sie beim Waschen der Austrittsgase in der späteren Fabrikation entsteht, und hierdurch Kalk und Magnesia gleichzeitig auszufällen. Dies geschieht jedoch vollständig nur bei großem Ueberschusse an Ammoniumcarbonat, wozu in der Praxis ein Gehalt an 1 kg NH_3 in 100 Liter Soole meist genügen wird. Man nimmt die Operation in Eisen- oder Holzgefäßen vor, unter Anwendung eines mechanischen Rührwerkes oder eines Mischungsgebläses, und läßt die Flüssigkeit genügend lange abklären, worauf der klare Theil in die Ammoniakabsorptionsgefäße kommt. Natürlich muß man mindestens zwei, besser drei solcher Gefäße haben, um genügend Zeit zum Abklären zu lassen. Selbstverständlich könnte man auch continuirliche Decantirapparate, Filterpressen u. dergl. anwenden.

Der sich in den Gefäßen ansammelnde Schlamm wird von Zeit zu Zeit ausgeräumt; da er stets etwas Ammoniaksalz enthält, so lohnt es, denselben durch einen der Ammoniakdestillationsapparate hindurch zu schicken, ehe man ihn fortwirft.

Nach L. Mond (Engl. Pat. Nr. 4175, 1874) soll man auf je 4300 Liter Soole 36 kg Soda und 9 kg Kalk zusetzen; von Eisen wird sie dadurch befreit, daß man später beim Sättigen mit Ammoniak das Schwefelammonium haltende Destillat von rohem Gaswasser mit einleitet.

Nach einem Patente von Solvay (Franz. Pat. Nr. 130527, 7. Mai 1879) reinigt er die Soole einfach durch Soda in der Wärme in großen Massen auf einmal. Bei eisenhaltigen Soolen setzt man ein wenig Chlorkalk zu.

Wigg (Engl. Pat. Nr. 3125, 1882) will die Magnesia durch Behandlung der Soole mit arsensaurem Natron ausfällen!

Collins (Amer. Pat. Nr. 459 236; Chem.-Ztg. 1891, S. 1470) will die Salzsoole mit einem elektrischen Strome von nicht über $2^1/_4$ Volt Spannung behandeln, wodurch die Verunreinigungen zersetzt und dadurch unlöslich werden sollen, während das Chlornatrium dabei noch unverändert bleibt.

Wenn festes Salz (Eigenschaften Bd. II, S. 2, Analysen S. 76) nur so weit angewendet wird, als erforderlich ist, um eine nicht ganz gesättigte Soole auf den hinreichenden Sättigungsgrad zu bringen, so kann man es bei der oben beschriebenen Reinigung der Soole in dieser gleich mit auflösen; auch kann man es während der Sättigung mit Ammoniak hinzubringen (vgl. unten). Nach Solvay verhindert die Anwesenheit von Kalk und Magnesiasalzen die Soole an der Sättigung mit Chlornatrium; aber auch der von jenen Salzen vorher gereinigten Soole wird doch später häufig noch ziemlich viel festes Salz zugesetzt. Wenn man wässerige oder nicht schon mit NaCl gesättigte Ammoniumcarbonatlösung zur Reinigung der Soole angewendet hatte, so wird die dadurch entstehende Verdünnung an sich zur Auflösung von festem Kochsalz zwingen.

Für den (selten vorkommenden) Fall, daß man sich aus festem Salz überhaupt erst eine Salzsoole darstellen muß, hat Solvay folgenden Apparat angegeben.

Die Bereitung der Salzlösung geschieht in einem niedrigen Reservoir aus Eisen, Stein oder Holz, welches durch senkrechte Scheidewände in sechs oder mehr Abtheilungen getheilt ist, von denen jede mit der benachbarten so zusammenhängt, daß das in die erste eingelassene Wasser in Schlangenwindungen in die letzte gelangt. Dieses Reservoir wird mit Salz gefüllt und durch eine Oeffnung dicht über dem Boden in einer der Ecken Wasser eingelassen, welches vermittelst eines Rohres von dem Boden eines danebenstehenden, mit Wasser gefüllten Kastens herkommt. Dieser ist ebenfalls durch eine Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt; in die erste, dem Auslaugebassin zugewendete, fließt aus einem mit Hahn versehenen Rohre beständig Wasser; da nun die Scheidewand nicht höher ist, als die Scheidewände im Auslaugebassin, so wird die Flüssigkeit stets in beiden in gleicher Höhe erhalten. Das über die Scheidewand im Wasserkasten überfließende Wasser fließt aus der zweiten Abtheilung durch ein Rohr wieder ab. Auf dem Wege durch die verschiedenen Abtheilungen des Auslaugebassins verwandelt sich das Wasser in eine gesättigte Salzsoole. Da eine solche für das Verfahren etwas zu stark ist, so läßt man in die letzte Abtheilung des Bassins einen constanten Wasserstrahl einfließen, der die Soole von 25° B. auf 23 bis 24° B. bringt. Dies geschieht deshalb, weil die ganz gesättigte Lösung beim Einleiten von Ammoniak leicht Krystalle von Chlornatrium ausscheidet, welche sich der Einwirkung der Reactionen ganz entziehen. Die letzte Abtheilung ist geräumiger als die übrigen und enthält eine Filtervorrichtung, welche die Unreinigkeiten der Salzsoole zurückhält, ehe sie mit Ammoniak gesättigt wird.

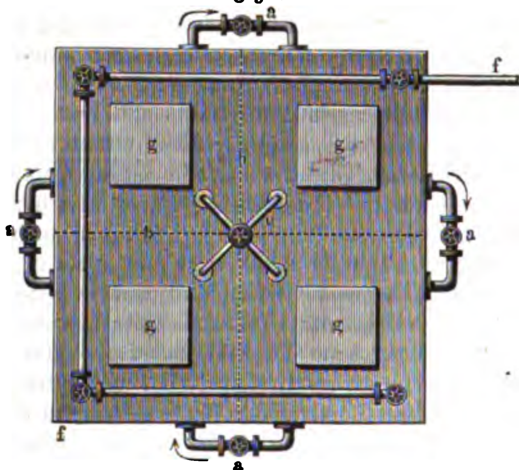
Ein ähnlicher Apparat, der von Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 490) angegeben worden ist, ist in Fig. 1 und 2 (a. f. S.) gezeigt. Ein Trog ist durch Scheidewände *bb* in vier Abtheilungen getheilt. Das Salz wird durch die Oeffnungen *gg* eingeworfen und liegt dann auf dem mit grobem Filtrirtuch bedeckten Lattenboden *s*. Durch *f* wird jeder Abtheilung Wasser oder dünne Soole zugeführt, das durch die Uebersteigleitung *aa* circulirt; die gesättigte Lösung wird durch die Leitung *c* abgesaugt, von der ein Eintauchrohr *d* in jeder Abtheilung bis unter den Siebboden abgeht, um nur klare Lauge abzusaugen. Die Ventile gestatten es, jede der Abtheilungen für sich auszuschalten und jede derselben in

bestimmter Richtung als erste, zweite, dritte oder vierte functioniren zu lassen. Bei einem Ammoniakgehalte von 1/2 bis 1 Proc., wie man ihn zur Fällung der Erdsalze anwendet (vgl. oben), wird 1 Liter Soole 290 bis 300 g NaCl aufnehmen.

Fig. 1.



Fig. 2.



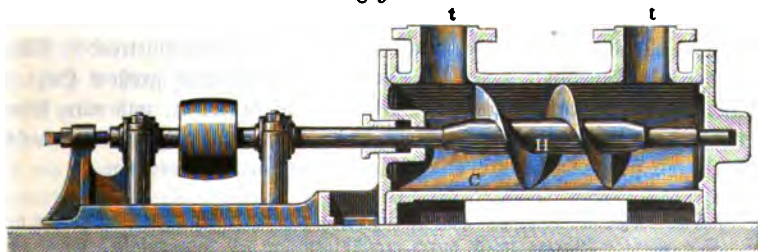
Ehe die Kochsalzlösung in die Apparate zur Sättigung mit Ammoniak kommt, wird sie (ganz oder theilweise) dazu verwendet, um die aus den Sättigungsapparaten und den Kohlensäure-Fällungsapparaten in die Luft entweichenden Gase zu waschen, da diese Gase stets noch kleine Mengen von Ammoniak enthalten, die man nicht verloren gehen lassen darf. Hierzu werden zuweilen ganz große Apparate nach Art der Fällungsthürme angewendet; bei ungereinigter Soole scheidet sich natürlich auch Kalk- und Magnesiumcarbonat aus, das man durch Absitzenlassen oder continuirliche Decantirapparate (s. u.) entfernt, ehe man die klare Lauge in die Apparate zur Sättigung mit Ammoniak bringt. Man kann auch Colonnen genau von derselben Construction wie diejenigen der Ammoniakdestillirapparate anwenden, in denen die Soole herabläuft, während die zu waschenden Gase in jeder Colonnenabtheilung in vielen feinen Strahlen durch eine Schicht der Soole hindurchbrechen müssen. Hierzu gehört entweder geringerer Druck der Gase von unten oder eine Saugvorrichtung von oben; bei den Gasen von Kohlensäurefällungsapparaten wird das erstere, bei dem Ammoniaksättigungsapparate besser das zweite Verfahren angewendet (s. u.).

II. Darstellung der ammoniakalischen Kochsalzlösung.

Die nach den oben beschriebenen Verfahren erhaltene, gereinigte Chlornatriumlösung muß nun mit Ammoniakgas gesättigt werden, welches sie von

Fig. 3.

Fig. 4.



den Ammoniak-Destillirapparaten empfängt, wobei, wie wir sehen werden, ziemlich erhebliche Mengen von Kohlensäure (nie jedoch ausreichend auch nur zur

Bildung von normalem Ammoniumcarbonat) mit übergehen. Wir beschreiben zunächst den in den Solvay'schen Patenten von 1872 dafür angegebenen Apparat, der in Fig. 3 und 4 gezeigt ist.

R und *R'* bedeuten Behälter für Soole; *A* das (gußeiserne) Auflösungsgefäß für Ammoniak, welches mit *R* und *R'* oben und unten durch die Hähne *pp'* resp. *rr'* in Verbindung steht; es wird aber immer nur abwechselnd je einer der Behälter *RR'* mit *A* verbunden. Gesetzt, dies sei *R*, so öffnet man *p* und *p'* und läßt durch *T* Ammoniakgas aus dem Destillationsgefäße (Cap. 6) nach *A* einströmen, wo es durch den durchlöcherten falschen Boden *F* vertheilt und in der Soole rasch absorbirt wird. Aus dem Gefäße *R*, in welches schon die passende Menge Kalkmilch je nach der Beschaffenheit der Soole eingeführt worden ist, und dessen Inhalt durch den Rührer *WW* agitirt wird, strömt die Soole nach *A* ein und wieder zurück; die Circulation wird schon an sich durch die Absorption hervorgebracht, wird aber nöthigenfalls durch die archimedische Schraube *H* (Fig. 4) verstärkt, welche sich in der Minute mehrere hundertmal dreht und in eine der Verbindungsröhren zwischen *R* und *A* eingeschaltet ist. Da die Temperatur bei der Absorption des Ammoniaks sehr steigt, so ist in dem Auflöser *A* eine Kühlschlange *S* vorhanden, in welcher Wasser circulirt [1]). Das Rohr *V* dient zum Eintragen von gemahlenem Salz, im Falle die Soole nicht hinreichend stark ist; seine Menge wird durch ein in mehrere Abtheilungen (Fächer) getheiltes Rad *m* regulirt. *T'* ist ein Rohr zum Entweichen der Luft, welche, da sie mit Ammoniakdämpfen beladen ist, in einen mit Salzsoole berieselten Absorptionsapparat geleitet wird. Selbstverständlich kann man den Apparat auch da anwenden, wo man nicht nur schon vorhandene Soole mit Salz anreichern, sondern wo man eine Lösung von Salz in frischem Wasser machen will. Für den, freilich an sich seltenen, umgekehrten Fall, daß die Salzsoole zu stark gesättigt sein sollte, giebt Solvay im engl. Patente Nr. 999 (1876), S. 8 einen automatisch wirkenden Verdünnungsapparat an.

Die Sättigung der Salzsoole mit Ammoniak muß bis auf einen bestimmten Punkt getrieben werden, welcher schon daraus erkannt werden kann, daß das mit der Sättigung zunehmende Volum der Soole ein bestimmtes Niveau erreicht. Man kann dies durch Handarbeit ermitteln und die Hähne dann entsprechend umstellen; natürlich ist es aber vorzuziehen, diese Arbeit zu einer automatischen zu machen. Im Jahre 1863 benutzte Solvay dazu den Unterschied im specifischen Gewichte der nur Salz enthaltenden (23 bis 24° B.) und der mit Ammoniak gesättigten (13 bis 16° B.) Soole; nach dem Gesetze der communicirenden Röhren mußte die mit Ammoniak gesättigte Soole eine entsprechend größere Höhe einnehmen, um der reinen Salzsoole das Gleichgewicht zu halten, und man braucht daher nur ein seitliches Ausführungsrohr in der Höhe anzubringen, bis zu welcher die Flüssigkeit steigt, wenn ihre Dichte bis auf 16° abgenommen hat.

---

[1]) Dies ist in der deutschen Patentbeschreibung ganz falsch ausgedrückt. Es heißt hier: „Die nöthige Wärme wird durch die Absorption des Ammoniaks, sowie durch die Schlange *S* hervorgebracht.“ Hiernach sollte man meinen, *S* sei eine Dampfschlange. Im englischen Patente 1876, Nr. 1904, Z. 41 heißt es aber ausdrücklich: „The temperature is regulated as required by a refrigerating coil *S*“.

Dieses Princip, welches also ausschließlich auf dem Volumgewicht der ammoniakalischen Salzsoole beruht, war nicht mehr anwendbar, seitdem Solvay große und wechselnde Mengen von Kohlensäure schon in diesem Stadium des Processes einführte, wodurch das Volum der Flüssigkeit sehr unbedeutend, ihre Dichte aber sehr stark erhöht wird. Er wendete daher später einen automatischen Apparat an, der nur auf der Volumzunahme der Soole bei ihrer Sättigung beruht, und daher von der Kohlensäure unabhängig ist. Der „Auflöser" für das Ammoniak wird in Verbindung mit zwei Reservoiren gebracht, von welchen das eine die Soole abmißt und in den Auflöser einführt, während das andere eine entsprechende Menge ammoniakalische Soole dann abzieht, wenn die Flüssigkeit hinreichend mit Ammoniak angereichert ist. Hierzu dient ein Schwimmer in dem einen der Reservoire, welcher durch Hebelübersetzungen, wenn die ammoniakalische Soole auf den rechten Punkt gestiegen ist, ein Ventil öffnet und sie ausfließen läßt, worauf bei seinem Herabsteigen ein anderes Ventil sich öffnet, durch welches die erforderliche Menge frischer Soole wieder eingeführt wird.

Es scheint doch, als ob der automatische Sättigungsapparat selbst in seiner neuen Form keine zufriedenstellenden Resultate ergeben hätte; er ist allerdings sehr sinnreich, aber das Spiel der Ventile und Hebel ist einigermaßen complicirt. Wenigstens wendete man ihn in Northwich bei meinem Besuche im Jahre 1878 nicht an, sondern ermittelte dort den Sättigungsgrad der Soole mit Ammoniak durch Titriren (wie es auch sonst ganz allgemein geschieht). Es sei deshalb auch wegen der Abbildung und näheren Beschreibung des Apparates nur auf die englische Patentbeschreibung (Nr. 1904, 1876, S. 11) oder die deutsche (Nr. 1733 von 22. Nov. 1877) verwiesen. Es waren übrigens in der Wirklichkeit nicht nur zwei, sondern eine größere Anzahl von Auflösungsgefäßen für das Ammoniak in der Soole zusammengekuppelt.

Wenn die ammoniakalische Soole stark genug ist, stellt man das Rühren in *R* (Fig. 3) ein, worauf der Niederschlag von Magnesia und Calciumcarbonat, wenn ein solcher vorhanden ist, zugleich mit den unlöslichen Bestandtheilen des mitaufgelösten frischen Salzes, sich rasch am Boden absetzt und daselbst abgezogen werden kann. Diese Gefäße sind deshalb unten conisch gemacht und mit Schlammventilen versehen. Für den Fall, daß man es mit großen Mengen von Schlamm zu thun hat, gebraucht Solvay einen continuirlichen Decantirapparat *D* in Fig. 3. Man preßt den Schlamm, natürlich mit viel Flüssigkeit, vermittelst gespannter Luft oder Kohlensäure, welche auf die Oberfläche der Flüssigkeit in *R* wirkt, durch das Rohr *L* in den hohen Cylinder *D*; die Flüssigkeit kann aus diesem erst wieder in *U* ablaufen, und der Schlamm bleibt in dem conisch geformten Boden liegen, von wo er mit Hülfe des Schabers *M* abgekratzt wird, in dem Rohre *I* aufsteigt und durch *b* abgelassen wird. Je nach Bedürfniß läßt man mehr oder weniger von dem Inhalte von *R* durch den Decantirungsapparat gehen. Ein anderer Decantirungsapparat ist in dem Patente Nr. 999, 1876, S. 4 beschrieben; er wird weiter unten angeführt werden.

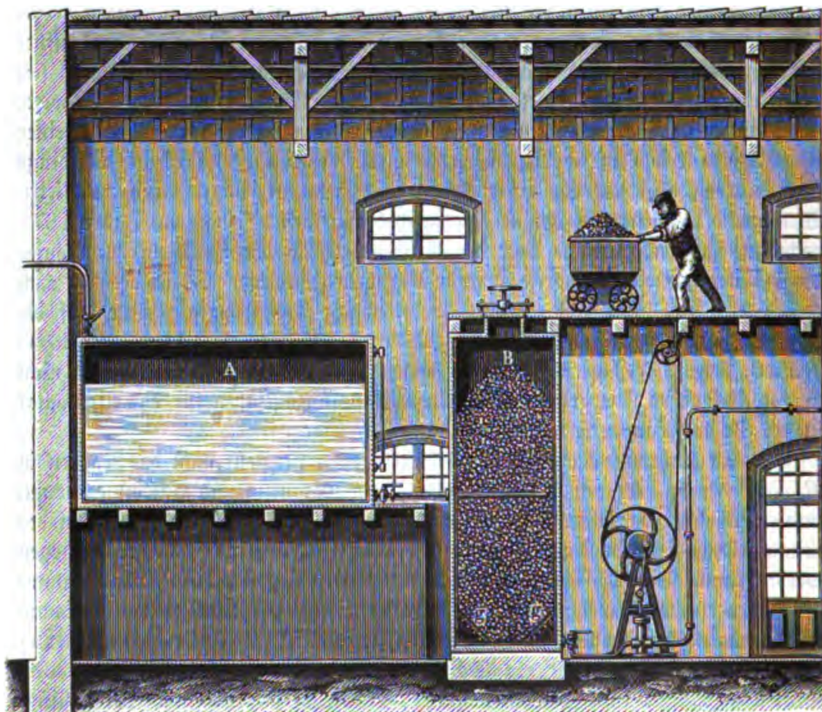
Nach dem Decantiren filtrirt man die ammoniakalische Lauge noch, um sie völlig klar zu erhalten (sonst würden ja alle diese Verunreinigungen in die Soda übergehen); aber da die noch suspendirten Theilchen sehr fein sind, muß man

sehr dicht gewobenes Filtrirtuch anwenden, und deshalb unter starkem Druck filtriren. Dazu dient der Cylinder *B* (Fig. 11, S. 33), innerhalb dessen ein vielfach durchbohrter kleinerer Cylinder *O* sich befindet; der Filtrirsack ist entweder innerhalb *O* angebracht, und wird also herausgenommen, wenn er voll ist, oder außerhalb, wo dann der Schlamm durch *d* entfernt wird.

Statt der Decantirapparate werden vielfach Filterpressen für den Schlamm angewendet.

Statt der complicirten in den Solvay'schen Patenten beschriebenen Apparate wenden Andere einfach gußeiserne Cylinder an, über deren Boden gleichzeitig

Fig. 5.



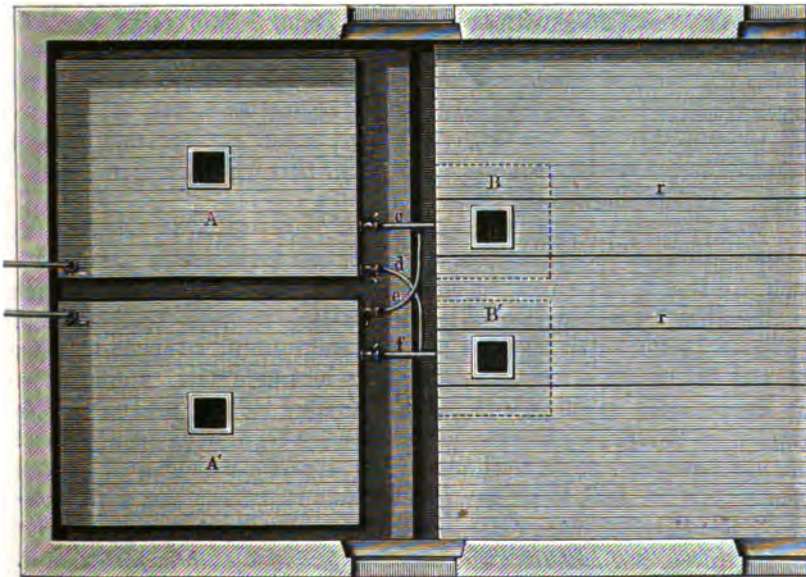
frische Salzlösung und Ammoniakgas in solcher Menge eintritt, daß sich eine genügend starke Lösung bildet, welche oben durch einen Ueberlauf in Behälter abfließt, die nöthigenfalls auch als Decantirgefäße dienen können. Namentlich läßt man meist (angeblich jetzt auch in den Solvay'schen Fabriken) die inwendige Schlange *S* (Fig. 3) fort, welche sich doch sehr bald durch Ansätze verstopft, und kühlt nur von außen, um jedenfalls nicht über 70° zu kommen, bei welcher Temperatur das Ammoniumcarbonat sich zersetzt. Eine gar zu niedrige Temperatur kann bei vorher nicht gereinigten Soolen schaden, weil sich dann das Calciumcarbonat nicht krystallinisch absetzt.

Eine andere Art der Abkühlung ist noch einfacher und soll am günstigsten wirken, nämlich Zulassen von bereits früher mit Ammoniak gesättigter und dann (wie unten) später abgekühlter Salzlösung.

Man hat neuerdings auch in den Solvay'schen Fabriken die Gefäße *R R'* (Fig. 3) unterdrückt, womit man also dort von den sinnreichen, aber allzu complicirten Apparaten der Patente von 1872 wieder auf die einfachen Sättigungsapparate der übrigen Erfinder zurückgekommen wäre. Dagegen wird das Decantiren in den Fig. 3 bei *D* gezeigten continuirlichen Apparaten recht gründlich vorgenommen, indem man drei derselben auf einander folgen läßt. Die Filtration im Apparate *B* (Fig. 11, S. 33) dagegen wird fortgelassen, da diese Filter sich fortwährend verstopfen.

Eine große Anzahl von Specialapparaten, theilweise mit mechanischen Rührvorrichtungen, zur Darstellung der ammoniakalischen Salzlösung ist in ver-

Fig. 6.



schiedenen Patenten beschrieben, größtentheils in Verbindung mit eigenen Kohlensäure-Sättigungsapparaten, weshalb auf die im folgenden Capitel zu gebende Aufzählung der Patente hingewiesen werden soll. Wie schon bemerkt, ist aber eine große Complicirtheit des Apparates für den vorliegenden Zweck ganz unnöthig, da sich die Sättigung der Salzlösung mit Ammoniak bis zu dem erforderlichen Grade auch ohne dies leicht bewerkstelligen läßt.

Der Auflösungsapparat von Boulouvard hat den Zweck, aus festem Salz sofort eine ammoniakalische Salzlösung zu bereiten, indem man das Salz nicht mit reinem Wasser, sondern mit Ammoniakwasser von der Regeneration, mehr oder wenig Kohlensäure enthaltend, behandelt.

In Fig. 5 und 6 zeigen *A* und *A'* zwei Behälter, in denen das Ammoniakwasser aufbewahrt wird. Da dasselbe von verschiedener Stärke ist, so bringt man es durch Waschwässer oder umgekehrt durch starken Salmiakgeist auf den richtigen Gehalt von 900 g NH_3 im Liter (?). Man öffnet dann einen der Hähne *c*, *d*, *e*, *f*, welche die Verbindung mit den Holzkästen *B*, *B'* vermitteln, die von oben her immer genügend gefüllt erhalten werden. Beim Einströmen in das Salz bildet sich unter Abkühlung eine ammoniakalische Salzlösung, welche durch die Filtrirgewebe *g*, *g* hindurchläuft und von unten durch Pumpen nach den Kohlensäure-Fällungsapparaten weggeschafft wird. Ueberall, wo Luft ein- oder austreten kann, muß sie einen kleinen Koksthurm passiren, in dem alles NH_3 zurückgehalten wird, wie dies überhaupt in dieser Fabrikation die Regel ist (S. 24). Die Deckel sind mit Kautschuk unter Verschraubung gedichtet.

Auch Honigmann soll nach Landolt (in Hofmann's Wiener Ausstellungsbericht 1875, I, 452) in der Art gearbeitet haben, daß Steinsalz direct in wässerigem Ammoniak aufgelöst wird, wobei die chemischen und mechanischen Beimengungen des Salzes zurückbleiben. Später scheint Honigmann dies aufgegeben zu haben, und ebenfalls zur Anwendung von Salzsoole (22° B.) übergegangen zu sein, die gleich in demselben cylindrischen Gefäße, wo das Salz aufgelöst worden war, mit Ammoniak so weit gesättigt wird, daß es 18 Proc. NH_4Cl entspricht. Der Schlamm wird dann unten aus den mit conischen Böden versehenen Kesseln abgezogen. Ein Kessel klärt sich ab, während in dem anderen die Sättigung vor sich geht.

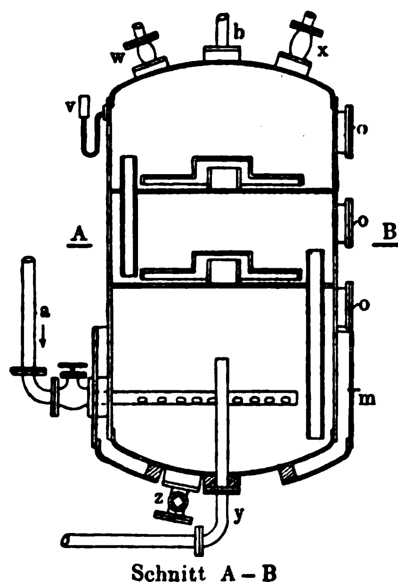
Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 173) beschreibt folgenden Ammoniak-Absorptionsapparat. Er ist aus Schmiedeeisen gemacht und besitzt, wie Fig. 7 und 8 zeigt, die bekannte Colonnenconstruction. Um die durch die Absorption des Ammoniaks frei werdende Wärme theilweise wegzuführen, ist der untere Theil des Apparates mit dem Kühlwasserbehälter *m* umgeben, dessen Zu- und Abflußrohre *p* und *q* im Grundrisse dargestellt sind. Durch *a* tritt das Ammoniakgas in den Apparat, durch *b* verlassen die nicht absorbirten Gase denselben; *x* ist der Eintrittsstutzen für die Soole, *y* der Austrittsstutzen; *z* dient zum Leerlaufen der unteren Abtheilung. Jede Apparatenabtheilung ist mit dem Mannloche *o* versehen; ferner hat jede Apparatenabtheilung noch drei Probenehmer zum Untersuchen der Lauge und Erkennung der Standhöhe. Die oberste Abtheilung trägt das Manometer *u*, Vacuummeter *v* und einen Wasserstutzen *w*. Eine Vacuumpumpe saugt die nicht absorbirten Gase aus dem Ammoniakabsorbirer durch das Rohr *b* ab und drückt sie in einen Waschapparat, welcher zugleich die von der Fällung weggehenden Gase wäscht. Nach dieser Waschung durchstreichen sie noch den Säurebehälter und gelangen ins Freie.

Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas würde aus einer gesättigten Soole Salz ausfallen, da das Chlornatrium mit steigendem Ammoniakgehalte weniger löslich wird (S. 15). In Wirklichkeit kommt aber das Ammoniakgas von der Destillation trotz seiner inzwischen vorgenommenen Abkühlung häufig recht feucht an, so daß dadurch die Soole ziemlich verdünnt wird und nach geschehener Sättigung mit Ammoniak wieder etwas Salz aufnehmen kann. Man kann dies, wie es auch Solvay thut, später im oberen Theile des Fällthurmes

oder unmittelbar vor demselben zufügen; man kann aber auch die ammoniakalische Salzsoole direct aus dem Sättigungsgefäße noch durch ein mit Salz (auf einem Siebboden liegend) gefülltes Gefäß, und dann in den zur Hebung in die Fällungsgefäße dienenden Druckkessel laufen lassen.

Die Sättigung in den Ammoniak-Absorbirern wird in der Regel so weit getrieben, daß im Liter 60 bis 70 g NH_3 durch Titrirung gefunden werden;

Fig. 7.



Schnitt A – B

Fig. 8.

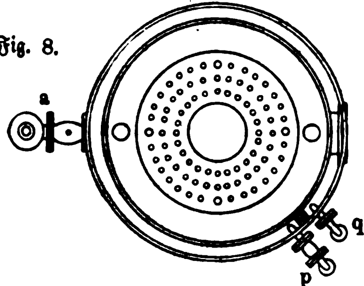
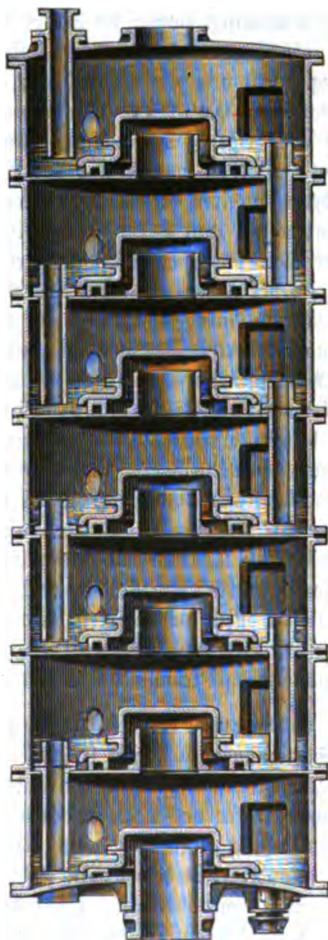


Fig. 9.



hierbei vermehrt sich das ursprüngliche Volum der Soole um 9 Proc. Von diesem Gehalte wird in den Solvay-Thürmen nur 60 g übrig bleiben, da man zur Waschung der Gase etwas frische Soole oben in den Thurm einströmen läßt (s. u.). Wir haben schon S. 16 gesehen, wie weit der Umwandlungsgrad des Kochsalzes durch die Sättigung mit Ammoniak beeinflußt wird. Ueber 70 g NH_3 im Liter wird man selten gehen, weil dann Unbequemlichkeiten im Betriebe,

z. B. durch Verſtopfung von Röhren mit Ammoncarbonaten auftreten, während die etwas höhere Ausnutzung des Salzes bei deſſen geringem Werthe dafür nicht entſchädigen wird. Meiſt bleibt man ſogar unter 70 g. Schreib (Chem.-Ztg. 1870, S. 491) hält eine Löſung mit 65 g NH_3 und circa 270 g NaCl für das Richtigſte. In einem mir bekannten Falle beträgt der Durchſchnitt 62 g.

Zur Analyſe der ammoniakaliſchen Salzlöſung verfährt man wie folgt. Man beſtimmt darin das Chlornatrium, indem man mit Salpeterſäure neutraliſirt (wobei die Säure durchaus nicht im Ueberſchuſſe ſein darf; eher kann die Reaction ganz ſchwach alkaliſch bleiben), dann etwas Kaliumchromatlöſung zuſetzt und mit Silberlöſung auf Roth titrirt, wobei 1 ccm einer Zehntelnormallöſung 0,00585 g NaCl anzeigt. Man wird übrigens in den Fabriken meiſt eine eigene Silberlöſung anwenden, z. B. eine ſolche, welche im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthält und pro Cubikcentimeter 0,001 g NaCl anzeigt. Von der beim Filtriren verbrauchten Menge der Silberlöſung muß man 0,2 ccm abziehen, welche zum Hervorbringen einer wahrnehmbaren röthlichen Färbung des Chlorſilbers durch Silberchromat erforderlich ſind.

Ferner beſtimmt man das Ammoniak manchmal durch bloßes Titriren mit Normalſäure, aber, da auch an Salzſäure und Schwefelſäure gebundenes Ammoniak vorkommen kann, genauer durch Verdünnung von 10 ccm auf 100 ccm und Auskochen im Deſtillirkolben, unter Auffangen des entweichenden Ammoniaks in Normalſchwefelſäure und Rücktitriren mit Normaluatron; darauf ſetzt man (am beſten vermittelſt eines Hahntrichters) Natronlauge zu, nachdem man die Vorlage von Neuem mit Normalſäure beſchickt hat und beſtimmt nun auch das gebundene Ammoniak; vergl. ſpäter bei der Analyſe des Gaswaſſers. Eine einfachere Art der Analyſe iſt die, daß man das freie und kohlenſaure Ammoniak durch directes Titriren mit Normalſäure und Methylorange, dann das Geſammtammoniak durch Deſtillation mit Natronlauge beſtimmt und das gebundene Ammoniak durch die Differenz beider Beſtimmungen erfährt.

In den zum Waſchen von Austrittsgaſen dienenden Soolen wird der Ammoniakgehalt einfach auf alkalimetriſchem Wege beſtimmt.

Waſchen der Austrittsgaſe. Es iſt ſchon erwähnt worden, daß man die Sättigungsgefäße nicht frei mit der Luft communiciren läßt, wobei man ja eine Menge Ammoniak verlieren würde, ſondern daß man dieſelben ſtets mit Waſchapparaten verbindet, in denen die Luft durch Waſſer oder beſſer durch friſche Kochſalzlöſung gehen muß, um hier ihr Ammoniak abzugeben. Es iſt nun ein ganz beſonderer, in den großen Fabriken angewendeter Vortheil, in dieſen Apparaten nicht irgend welchen Druck durch die Waſchflüſſigkeit ausüben zu laſſen, ſondern im Gegentheil die Luft aus den Ammoniak-Sättigern anzuſaugen und ſomit durch die Waſcher durchzuſaugen, die natürlich gerade aus dieſem Grunde ausgiebig groß gemacht werden müſſen. Hierdurch bewirkt man, da ja die Sättiger direct mit den Ammoniak-Deſtillirgefäßen communiciren und ihr Ammoniak unmittelbar von dieſen empfangen, daß auch in den Ammoniak-Deſtillirgefäßen ein kleiner Unterdruck, oder jedenfalls keinerlei Druck nach außen vorhanden iſt, wodurch die Gefahr eines Ammoniakverluſtes an dieſer wichtigſten

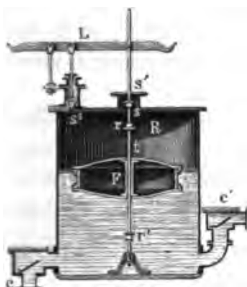
Stelle ganz fortfällt und das Ammoniak überhaupt viel leichter daselbst abgegeben wird.

Einen Waschapparat, wie man ihn bei Anwendung eines Vacuums anwenden kann, da hierbei die Gase durch Schichten von Salzsoole hindurchgezwängt werden können, ist in Fig. 9 (a. S. 30) gezeigt.

Heben der Laugen. Dies geschieht durch comprimirtes Kalkofengas, also durch eine Abzweigung von der Hauptleitung desselben.

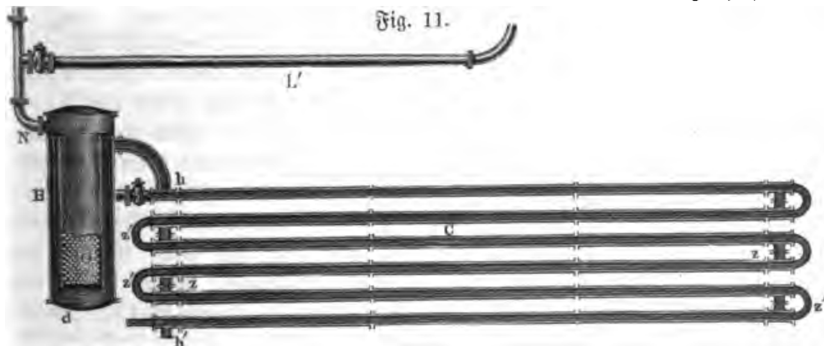
Ein von Solvay erfundener, selbst wirkender Druckapparat (Montejus), welcher zugleich zum Messen der Flüssigkeit dient, ist in Fig. 10 abgebildet. Die Flüssigkeit fließt durch das Ventil *c* in den Behälter *R*; dadurch steigt der Schwimmer *F* so lange, bis er an den Vorsprung *r* anstößt, dadurch die Stange *t* und mit ihr das Ventil *s* hebt, wodurch die Oeffnung *s'* geschlossen wird. *t* wirkt auf den Hebel *L*, welcher durch s_2 comprimirte Luft oder Gas einläßt, wodurch die Flüssigkeit durch das Auslaßventil *c'* herausgedrückt wird. Der Schwimmer *F* sinkt mit der Flüssigkeit herab, bis er an den Vorsprung *r'* anstößt, dadurch die Stange *t* herunterzieht und dem comprimirten Gas durch *s'* zu entweichen gestattet. Jetzt kann frische Flüssigkeit durch *c* einströmen und das Spiel beginnt von Neuem. Ein Zählwerk bei *L* mißt die Anzahl der Hube dieses Hebels und damit das Volum der gehobenen Flüssigkeit. Dieser Apparat arbeitet sehr gut und wurde bei meinem Besuche 1878 regelmäßig benutzt.

Fig. 10.



III. Kühlung der ammoniakalischen Salzlösung.

Die völlig klare ammoniakalische Soole muß stark abgekühlt werden, ehe sie in die Apparate zur Behandlung mit Kohlensäure kommt. Dies geschieht bei



Solvay, abgesehen von der vorläufigen Abkühlung durch die Kühlschlange *S*, im Cylinder *A* (Fig. 3, S. 25), vermittelst eines aus concentrischen Röhren nach dem Liebig'schen Principe zusammengesetzten Kühlapparates *C* (Fig. 11). Die

inneren Röhren communiciren abwechselnd an beiden Enden durch Bogenstücke *z'*, die äußeren Röhren ebenfalls abwechselnd an beiden Enden durch die geraden Röhrenstücke *z*. Man kann die Soole inwendig, das Wasser in dem ringförmigen Raume, wie bei den eigentlichen Liebig'schen Kühlern, laufen lassen; besser aber läßt man das Kühlwasser in dem inneren Rohre *z'* und die Soole in dem ringförmigen Raume laufen, so daß sie also durch *h* ein- und durch *h'* austritt; man kann dann nämlich, wie dies auch wirklich geschieht, sie noch einmal von außen durch über den ganzen Apparat hinströmendes Wasser kühlen. Der Kühlapparat braucht nicht unterhalb, sondern kann auch seitlich von dem Auflöser *A* (Fig. 3) ꝛc. aufgestellt sein, da man ja doch die Flüssigkeiten durch gepreßte Luft oder Kohlensäure bewegen muß.

Die Rohrleitungen müssen fortwährend darauf geprüft werden, ob sie vollständig dicht sind, und nicht etwa an das Kühlwasser Ammoniak abgeben, worauf am schärfsten durch das Neßler'sche Reagens untersucht werden kann.

Neuerdings scheint man in den Solvay-Fabriken auch an dieser Stelle die ursprüngliche Complication der Solvay'schen Apparate verlassen zu haben. Man benutzt jetzt einfache Röhrenkühler, ohne innere Röhren, bestehend aus Systemen von je neun Röhren in einer Horizontalreihe, und zwar etwa 20 solcher Reihen über einander, in denen sich die ammoniakalische Soole von unten nach oben bewegt, während das System von außen mit Wasser berieselt wird.

Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 227) berechnet die erforderliche Kühlfläche der ammoniakalischen Salzlösung für eine Tagesproduction von zehn Tonnen auf 6,5 qm, unter den nothwendigerweise für solche Berechnungen zu machenden ungünstigsten Annahmen, nämlich einer äußersten Temperatur der zu kühlenden Flüssigkeit von 43°, und einer solchen des Kühlwassers von 20°, bei einem stündlichen Verbrauche von 8 cbm des letzteren.

In den Röhrenkühlern für ammoniakalische Salzlösung setzen sich oft lästige Krusten ab, zuweilen bis 10 cm Dicke anwachsend. Cl. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 446) citirt eine Analyse derselben von Reinitzer: 41,34 Na_2CO_3; 2,14 $(NH_4)_2CO_3$; 31,65 $MgCO_3$; 1,96 $CaCO_3$; 22,59 $NaCl$; 0,04 FeS. Dies stimmt für ein Natriummagnesiumchlorocarbonat, Na_2CO_3, $MgCO_3$, $NaCl$, für welches a. a. O. eine rationelle Formel entwickelt ist.

Ganz ähnlich zusammengesetzt waren Absätze, welche von Leighton schon früher untersucht worden waren (Chem. News 57, 3), sonst 1886 von Cooke untersuchte Krusten aus der Fabrik in Syracuse (Amerika); beide stellten dafür dieselbe Formel wie später Cl. Winkler auf. Dagegen fand Pennock 1893 Krusten aus demselben Apparate, aber bei etwas niedrigerer Temperatur gebildet, welche fast genau der Formel $MgCO_3$, $NaCO_3$ entsprechen (Chem. Trade Journ. 1893, 12, 191). In vier Monaten hatten sich solche Krusten von 3/4 Zoll Dicke gebildet, obwohl nur sehr wenig Magnesia in der Soole war (dieselbe enthielt im Liter 4,54 g $CaSO_4$, 2,14 $CaCl_2$, 0,586 $MgCl_2$, 290,00 $NaCl$).

Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß es ungemein erwünscht ist, die Soole so vollständig wie möglich von Magnesia zu befreien, ehe sie zur Sättigung mit Ammoniak kommt.

Drittes Capitel.

Darstellung der Kohlensäure.

Kalköfen.

Die Kohlensäure für die Ammoniaksodafabrikation wird aus zwei Quellen erhalten. Meist wird ja das bei der Operation entstehende Bicarbonat später in gewöhnliche Soda (Na_2CO_3) übergeführt und die entweichende Kohlensäure wieder benutzt. Theoretisch könnte dies die Hälfte der erforderlichen Kohlensäure liefern; da man aber das Gas immer nur unvollständig ausnutzen kann, so muß man sich viel mehr Kohlensäure auf anderem Wege verschaffen, wozu sich ganz von selbst das Brennen des Kalks darbietet, der zur Regeneration des Ammoniaks verwendet wird.

Die Kalköfen sind Schachtöfen gewöhnlicher Construction, unten mit conisch verengerter Rast, von einem eisernen Mantel umgeben. Früher baute man diese Oefen mit seitlichen Feuerungen; so daß nur die Flamme des Brennmaterials durch den Kalkstein strich. Diese Form von Oefen, wie sie z. B. in Rüdersdorf bei Berlin gebraucht werden, wie sie aber auch in Zuckerfabriken vielfach für Kohlensäureerzeugung gebraucht werden, hat sich für den vorliegenden Zweck nicht bewährt, da man kein hinreichend starkes Kohlensäuregas damit machen kann. Man ist allgemein dazu zurückgekehrt, nach der alten Methode des Kalkbrennens den Kalkstein gemischt mit Koks aufzugeben (in diesem Falle sind rohe Steinkohlen durchaus unanwendbar). Bei dieser Einrichtung wird das Brennmaterial am besten ausgenutzt, und gerade in Folge davon sind die Gase reicher an Kohlensäure als bei ungünstigerer Verbrennung. Natürlich sind auch diese einfachen Schachtöfen billiger zu bauen, in Stand zu halten und zu bedienen, als diejenigen von complicirterer Construction. Der einzige Nachtheil dieses Verfahrens ist der, daß dem Kalk die Asche des Brennmaterials beigemengt bleibt, aber dies kommt hier gar nicht in Betracht, da man ja den Kalk an Ort und Stelle verbraucht, und einen etwa für den Verkauf bleibenden Ueberschuß leicht auslesen kann.

Ringöfen scheinen sich für den vorliegenden Zweck nicht zu eignen; dagegen wäre dies vielleicht mit den Dietzsch'schen Cementbrennöfen der Fall, die sich jedoch für diese Industrie noch nicht eingeführt zu haben scheinen.

Der verwendete Kalkstein soll natürlich möglichst reichhaltig sein. Man kann an vielen Orten einen Kalkstein von 98 Proc. $CaCO_3$ bekommen, der sich auf 95 Proc. CaO brennen läßt. Jedenfalls ist die Beschaffung von gutem, billigem Kalkstein ein wichtiges Moment für die Anlage einer Ammoniaksodafabrik. Einige Analysen von Kalkstein finden sich Bd. II, S. 416, Ausführlicheres in Böckmann's chem. techn. Untersuchungsmethoden, 3. Aufl., 1, 656. Die chemische Untersuchung desselben ist sehr einfach. Meist wird nur das in verdünnter Salzsäure Unlösliche und das Calciumcarbonat bestimmt, letzteres am bequemsten und schnellsten durch gasvolumetrische Bestimmung der

Kohlensäure, z. B. in dem Apparate von Lunge und Marchlewski, Bd. II, S. 97, oder auch alkalimetrisch durch Auflösen von 1 g Kalkstein in 25 ccm Normalsalzsäure und Zurücktitriren mit Normalnatronlauge; werden von dieser *n* ccm gebraucht, so giebt 5 (25 — *n*) den Procentgehalt an $CaCO_3$. Hierbei wird allerdings die etwa vorhandene Magnesia als Kalk berechnet, doch ist dies für den vorliegenden Zweck durchaus zulässig, um so mehr, als in den gewöhnlichen Kalksteinen sehr wenig davon vorkommt. Dolomite wird man kaum verwenden.

Die Menge des Koks, welche man für eine gewisse Menge Kalkstein aufgeben muß, wird natürlich schon nach seiner Qualität verschieden sein, zeigt aber auch sonst erhebliche Abweichungen in verschiedenen Fabriken. Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 490) giebt für einen Ofen mit großer Flamme 28 kg, für einen solchen mit kurzer Flamme nur 22 kg Koks auf 100 Kalk an; letzterer soll bessere Gase geben. Mit dieser Angabe stimmt ungefähr auch die anderweitig zu findende, daß man auf 100 Thle. Kalkstein 12 bis 14 Thle. Koks brauche. In den später zu gebenden Kostenberechnungen wird allerdings stets erheblich mehr Koks angeführt; vermuthlich ist er dabei nicht ausschließlich für das Kalkbrennen verwendet gedacht, sondern z. B. zum Calciniren der Soda in Flammöfen (Mactear-Oefen).

In einer neueren Veröffentlichung (Chem.-Ztg. 1894, S. 1947) beziffert Schreib den Koksverbrauch viel niedriger als früher, nämlich auf 15 Thle., allerhöchstens 20 Thle. auf 100 Thle. gebrannten Kalk, was nur 8,4 bis 11,2 Thle. auf 100 Thle. Kalkstein ausmacht. Der niedrigere von ihm angegebene Werth kommt der von ihm a. a. O. ausgerechneten theoretischen Zahl von 13,1 kg Koks für 100 gebrannten Kalk so nahe, daß man bezweifeln darf, ob er wirklich erreicht wird.

Die Qualität des Koks ist nicht gleichgültig. Selbstverständlich ist er um so besser, je schwefel- und aschenfreier er ist. Aber der für metallurgische Zwecke (Hohöfen, Cupolöfen u. s. w.) allein brauchbare Ofenkoks oder Schmelzkoks ist für den vorliegenden Zweck entschieden weniger geeignet, als der ebenso reine, aber porösere und viel billigere Gaskoks.

Der Theorie nach sollte man für 106 Thle. reines Natriumcarbonat die Kohlensäure und den Kalk von 100 Thln. Calciumcarbonat brauchen, also auf 100 Thle. Soda von 98 Proc. etwa 100 Thle. guten Kalkstein. Hierbei ist vorausgesetzt, daß sämmtliche Kohlensäure bei der Calcinirung des Bicarbonats in den Proceß zurückkehrt, daß die Kohlensäure in den Carbonisirungsapparaten völlig ausgenutzt wird, und daß man den Salmiak mit der theoretischen Menge von Kalk zersetzen könne. Keine dieser Voraussetzungen (denen man auch noch die einer vollkommenen Spaltung von $CaCO_3$ in CaO und CO_2 hinzufügen müßte) trifft in der Praxis auch nur annähernd zu. Man wird also unter allen Umständen viel mehr Kalkstein als das gleiche Gewicht der Soda brauchen. Da die ersten Voraussetzungen, betreffend die Ausnutzung bezw. Wiedergewinnung der Kohlensäure von der Wahrheit noch weiter abweichen als diejenige, welche die Zersetzung des Salmiaks betrifft, so wird man in der Regel, um genügend Kohlensäure zu gewinnen, erheblich mehr Kalk brennen müssen, als man zur Wiedergewinnung des Ammoniaks braucht. Diesen Ueberschuß an Kalk wird man leicht

selbst verbrauchen, wenn man kaustische Soda macht; anderenfalls wird man ihn sonst verwerthen müssen.

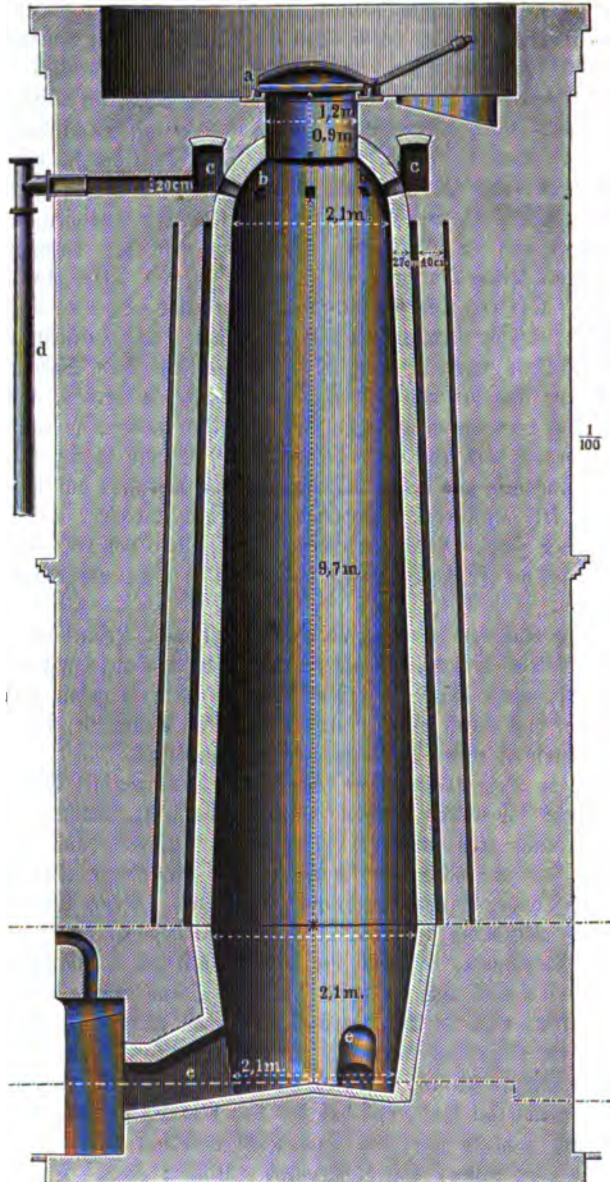
Die wirklich auf 100 Thle. Soda verbrauchte Menge Kalkstein wird in den später zu gebenden Betriebsaufstellungen ungemein verschieden angegeben. Nach Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 491) braucht man in den ihm bekannten Fabriken 200 bis 250 Thle. Später (ebend. 1892, S. 693) erwähnt er 220 Thle. als den früheren Verbrauch, 150 bis 190 Thle., im Mittel 170 Thle., als den jetzigen. Nach anderweitigen durchaus zuverlässigen Angaben kann ich behaupten, daß man bei guter Leitung des Betriebes jedenfalls mit 170 Thln. auskommen kann, will aber nicht bezweifeln, daß dieser Betrag oft überschritten wird. So würde z. B. aus den später anzuführenden Analysen von Jurisch von Abwässern aus La Madeleine folgen, daß man dort durchschnittlich auf 25 Thle. Chlorcalcium (entsprechend 22,5 $CaCO_3$) 25 Thle. Kalkhydrat (entsprechend 33,8 $CaCO_3$) und 5 Thle. Calciumcarbonat fortlaufen ließ, zusammen also auf 22,5 nützlich verbrauchten $CaCO_3$ immer 38,8 Kalkstein verlor, also statt 100 Kalkstein wirklich etwa 270 Kalkstein auf 100 Soda verbrauchte! Wenn auch jene Angaben von Jurisch, wie wir sehen werden, auch sonst als keineswegs ganz vertrauenswürdig angesehen werden dürfen, so wird immerhin der Mehrverbrauch dort sehr groß gewesen sein. Ebenso wenig traue ich aber auch solchen Angaben, wie ich sie vernommen habe, daß man auf 100 Soda mit 60 Kalk (= 107 Kalkstein) auskommen könne, also mit einer der Theorie ganz nahe kommenden Zahl. Man wird heute (1894) 120 bis 130 Thle. Kalkstein als ausnahmsweise gute Arbeit, 150 bis 170 Thle. als das Gewöhnliche ansehen dürfen.

Wenn die Kalköfen zeitweilig oder überhaupt mehr Kohlensäure liefern, als man für den Betrieb braucht, also als mit der Luftpumpe abgesaugt wird, so wird der Ueberschuß einfach durch ein offenes Rohr in die Luft gehen gelassen. Ein Einsaugen von Luft durch dieses Rohr ist nicht zu befürchten, da ja eben ein Kohlensäureüberschuß unter Druck aus diesem heraustritt.

Um das an Kohlensäure reiche (mindestens 30procentige) Gas zu erhalten, wie es für diese Fabrikation durchaus wünschenswerth ist, macht man die Kalköfen zunächst recht groß, um den Luftsauerstoff vollständig auszunutzen, z. B. 10 bis 12 m hoch und höher, und 2 bis 3 m im inwendigen Durchmesser, für mindestens 15 Tonnen täglichen Verbrauch an Kalkstein. Ferner sieht man darauf, daß der Koks vollständig ausgebrannt ist, ehe die Gichten unten an der Ausziehungsstelle ankommen, daß also der untere Theil des Ofens kalt geht. Bei recht hohen Oefen wird auch der obere Theil des Ofens wieder etwas kälter als weiter unten sein, weil der Luftsauerstoff hier schon ganz verzehrt ist und den Koks nicht mehr entzünden kann; die Wärme der Gase wird daher zur Vorwärmung der Gichten dienen, wodurch der doppelte Vortheil erreicht wird, daß man an Brennmaterial spart, und daß das von dem Calciumcarbonat abgegebene Kohlensäuregas nicht so stark mit Feuergasen verdünnt wird. Natürlich darf man nicht so weit gehen, daß Kohlenoxyd entstehen kann. Die Materialien sollen möglichst trocken angewendet werden, was Wärme erspart und ein reicheres Gas ergiebt.

Gerade in Folge des Fortfallens der Feuerungen ist die Arbeit sehr vereinfacht, und sind auch die Reparaturen sehr gering. In Folge der Größe des

Fig. 12.



Ofens wird nicht nur der Luftsauerstoff vollständig verzehrt und schon deshalb das Gas reicher an Kohlensäure, sondern die Beschaffenheit desselben bleibt auch

gleichartiger, trotz der unvermeidlichen Störungen beim Beschicken und Entleeren.

Die für den vorliegenden Zweck dienenden Kalköfen müssen natürlich eine geschlossene Gicht haben, unterhalb derer eine oder mehrere Abzugsöffnungen für die Gase angebracht sind. Die Beschickung mit Kalkstein und Koks erfolgt durch gut zu verschließende Mannlöcher in der Decke des Ofens. Die Construction eines solchen Ofens erhellt aus den hier gegebenen Zeichnungen, Fig. 12 bis 15. Man sieht bei *a* den Mannlochdeckel mit seinem Hebel (in Fig. 14 und 15 vergrößert dargestellt), bei *b*, *b* die Oeffnungen zum Entweichen des Gases, das sich in dem Ringcanale *c*, *c* sammelt und durch das Rohr *d* fortgeführt wird; *e*, *e*

Fig. 13.

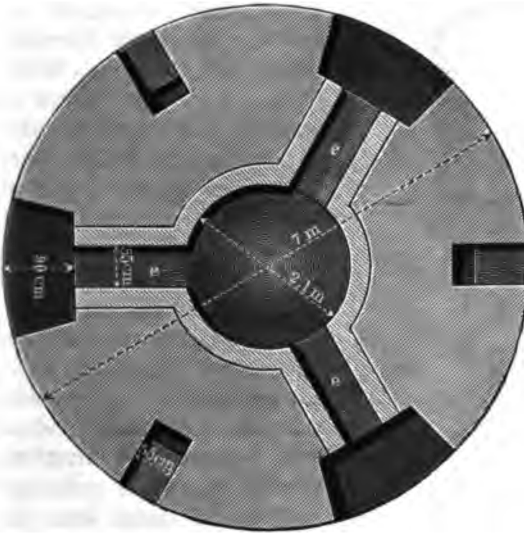


Fig. 14.

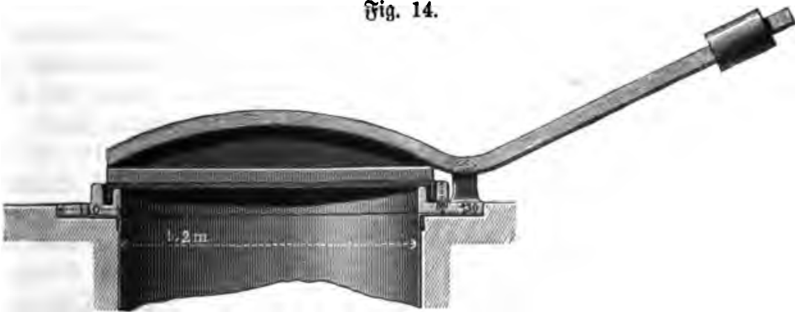
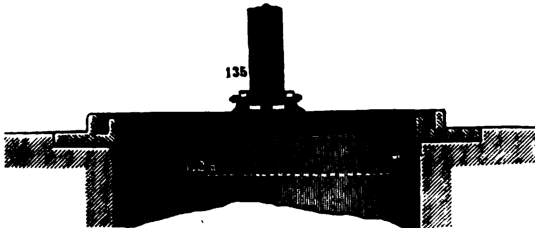


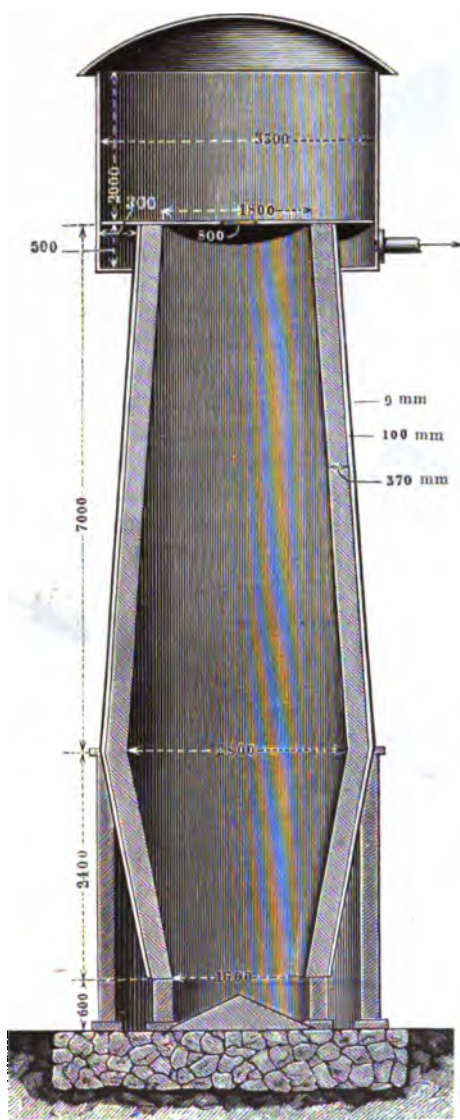
Fig. 15.



sind die Auszugsöffnungen für den gebrannten Kalk. Diese sind hier in der älteren, einfachen Construction dargestellt.

Herrn H. Schreib verdanke ich folgende Mittheilungen über Kalköfen. Fig. 16 ist ein solcher, den er selbst in Betrieb gehabt hat. Dieser Ofen, 10 m hoch, an der weitesten Stelle 2,8 m und an der Gicht 1,8 m im Lichten, mit einer Beschickungsöffnung von 0,8 m, einem Eisenmantel von 9 mm, einer Isolirschicht von 100 mm und einem feuerfesten Futter von 370 mm Stärke, liefert 11 bis 13 Tonnen gebrannten Kalk in 24 Stunden, je nach Qualität des Kalksteins. Am besten brennen sich Kalksteine von circa 98 Proc. $CaCO_3$ mit grobem Korn, wie z. B. der Kalk von Friedrichshall, der auch in großen Stücken gar brennt, weniger gut Plänerkalk aus dem Teutoburger Walde (95 Proc.), den man langsamer brennen muß, was mehr Koksverbrauch und an CO_2 ärmeres Gas verursacht. Manche Plänerkalke zerspringen im Ofen mit lautem Knall und verstopfen ihn; diese können nur in periodisch gehenden Oefen unter sehr langsamer Anwärmung gebrannt werden, eignen sich also gar nicht für unseren Zweck.

Fig. 16.



Bei Oefen, die 10 bis 15 Tonnen Kalk in 24 Stunden liefern, rechnet Schreib auf den Cubikmeter Ofenraum 250 bis 350 kg CaO in 24 Stunden, wenn der gesammte Ofenraum eingerechnet wird, oder 300 bis 400 kg auf den wirklich nutzbaren Ofenraum.

Die in Fig. 17 gezeigte Form liefert etwa dieselbe Production wie die vorige, ist aber enger (2,1 m im weitesten Theile) und höher (13 m). Diese Oefen sind neuerdings namentlich in Zuckerfabriken mit sehr gutem Erfolge angewendet worden und ist dadurch der Koksverbrauch, der früher bei Oefen mit Unterfeuerung 25 bis 30 Proc. vom gebrannten Kalk betrug, auf 18 bis 20 Proc.

gefallen. Bei großen Oefen, die täglich 15 bis 20 Tonnen CaO liefern, kann man sogar auf 16 Thle. Koks auf 100 Thle. CaO herabkommen, bei guter Leitung des Betriebes und ständiger analytischer Ueberwachung, um Ueberschuß an Luft oder Entstehung von Kohlenoxyd zu verhüten. Die Arbeiter können schon durch Betrachtung durch die Schaulöcher beurtheilen, ob der Proceß richtig geht. (Solche Schaulöcher sind auch bei der vorigen Fig. 16 hinzuzudenken.)

Die Einfüllung geschieht am bequemsten in der Art, daß man erst eine Karre Koks, dann fünf bis sieben Karren Kalkstein einstürzt. Der fertige Kalk wird am besten fast continuirlich gezogen; man erhält so die an CO_2 reichsten Gase. Namentlich bei der hohen Form (Fig. 17) geht dies ohne alle Schwierigkeit an.

Bei beiden Formen ist übrigens ein Schornstein anzubringen, der bei Stillständen der Luftpumpe directen Zug giebt.

Das Ausziehen des gebrannten Kalkes am Boden des Ofens geschieht am zweckmäßigsten mit Hülfe eines großen Rostes, auf dem die ganze Beschickungssäule ruht, und durch dessen Bewegung die untersten, ausgebrannten Schichten in den, natürlich gleichzeitig zur Luftzuführung dienenden, Aschenfall herunterstürzen. Bei großen Oefen geht es an, beinahe fortwährend auszuziehen. Man braucht allerdings durchaus nicht nothwendigerweise eiuen Rost, indem die untersten Schichten des Kalks selbst als solcher dienen. Es empfiehlt sich aber sehr, doch einen Rost anzuwenden, weil man dann eiserne Karren (Hunde) auf einer Schienenbahn unterschieben und den Kalk direct in diese fallen lassen kann. Der ganze eigentliche Ofen ruht jedenfalls am besten auf niedrigen gußeisernen Säulen mit Querträgern, wie ein Hohofen, so daß der Raum darunter zugänglich bleibt.

Solvay (Engl. Pat. Nr. 13322, 1887; Deutsch. Pat. Nr. 43901) beschreibt einen Kalkofen mit Gebläse und mit mechanischer Vorrichtung zum Ausladen.

Man kommt bei den großen Kalköfen ohne Schwierigkeit auf ein Minimum von 30 Volumproc. CO_2 in den Gasen, kann aber auch etwas mehr, bis 32 Proc., erreichen. Zuweilen hört man von Praktikern die Behauptung, man mache heute ein Kalkofengas von 35 Proc., ja noch mehr. Dies ist vielleicht doch eine Selbsttäuschung, möglicherweise darauf beruhend, daß bei den Analysen ein schon stark mit Calcinir-Kohlensäure vermischtes Gas vorlag. Man rechnet heute allgemein ein Siebentel des Kalksteines an Koks. Nehmen wir nun an, was gewiß nicht zu ungünstig ist, daß beim Brennen des Kalksteines nur 5 Proc. auf Verunreinigungen desselben und auf unzersetztes Calciumcarbonat abgehen, und daß der Koks 90 Proc. Kohlenstoff enthalte; setzen wir ferner die Gasvolumina bei 0° und 760 mm an und vernachlässigen wir die aus den Materialien und der Luft kommende Feuchtigkeit, so stellt sich die Rechnung folgendermaßen:

$$700\ \text{kg Kalkstein} = \frac{700 \times 44 \times 95}{100 \times 100}\ \text{kg}\ CO_2 = 292{,}6\ \text{kg} = 148{,}82\ \text{cbm}$$

$$100\ \text{„ Koks} = \frac{100 \times 44 \times 90}{12 \times 100}\ \text{„ „} = 330{,}0\ \text{kg} = 167{,}85\ \text{„}$$

Gesammtkohlensäure . . . . 316,67 cbm

Stickſtoff $\frac{167,85 \times 79,5}{20,5}$ = ... 650,74 cbm

Geſammtvolum des Gaſes . . . . 967,41 cbm

Das bedeutet, daß das Gas im trockenen Zuſtande einen Kohlenſäuregehalt von 32,4 Volumproc. haben würde; durch den, natürlich ſehr wechſelnden, Feuchtigkeitsgehalt kommt er aber keinesfalls ganz ſo hoch. Mit weniger als 1 Thl. Koks auf 7 Thle. Kalkſtein wird man gewiß ſelten auskommen; häufig wird man mehr brauchen und kann dann z. B. bei 1 Thl. Koks auf 6 Thle. Kalkſtein nur 29,9 Volumproc. CO_2 im trockenen Gaſe erreichen. Um eine 35procentige Kohlenſäure zu machen, dürfte man nicht mehr Koks als 1 Thl. auf 9 Thle. Kalkſtein verbrauchen, und überhaupt gar keine Nebenluft in den Ofen bekommen, was gewiß ſelten vorkommen wird.

Jarmay (Engl. Pat. Nr. 4415, 1883) will eine ſtärkere Kohlenſäure dadurch erzeugen, daß er Waſſergas zum Heizen des Kalkofens braucht, und mit der eben nöthigen Luftmenge verbrennt.

Es iſt nach einem von Solvay's Patenten vortheilhaft für den Ammoniakſodaproceß, in beſtimmten, regelmäßigen Zwiſchenräumen eine reinere Kohlenſäure zu verwenden, welche man dadurch erhält, daß man einen Dampfſtrahl in den Kalkofen leitet, wobei die bekannte Reaction zwiſchen überhitztem Dampf und glühendem Calciumcarbonat eintreten wird. „Der eingeleitete Dampfſtrahl muß ſehr ſtark ſein, um den Eintritt der Luft in den Ofen zu verhindern“ (?), welcher übrigens durch Thüren gut verſchloſſen ſein kann. Die auf dieſe Weiſe in Zwiſchenräumen erzeugte reine Kohlenſäure wird verwendet, ehe die ammoniakaliſche Lauge die Kohlenſäure-Abſorptionsapparate verläßt, um eine vollkommene Carboniſation der Lauge zu erzielen. — Ich habe dieſes Verfahren nirgends in Anwendung geſehen, und möchte bezweifeln, daß eine ſolche ſtattfindet.

Außer der Kalkofen-Kohlenſäure wird natürlich immer noch die beim Calciniren des Bicarbonats entſtehende Kohlenſäure in den Betrieb zurückgeführt. Der Theorie nach ſollte ja hier, nach Condenſatiou des Waſſerdampfes, ganz reine Kohlenſäure entſtehen. Die Praxis iſt hiervon aber weit entfernt. Im allerbeſten Falle wird man ein 50procentiges Gas bekommen, was ja ſchon eine erhebliche Verſtärkung des Kalkofengaſes bedeutet; ſolche reiche Gaſe ſollen nach vielen Patenten, wie wir ſehen werden, ausgezeichnet nützlich zur Beendigung der Bicarbonatfällung ſein, und ſollen deshalb an beſtimmten Stellen eingeführt werden. Aber ſoweit ich den Betrieb kenne, geſchieht dies in der Praxis nicht; dieſe Gaſe werden den Kalkofengaſen einfach beigemiſcht. Vermuthlich ſind ſie eben im Durchſchnitt gar nicht oder doch nicht erheblich reicher an CO_2 als die letzteren, da beim Abſaugen aus den Calcinirapparaten zu viel Luft mit eindringt.

Die Unterſuchung der Kalkofengaſe iſt eine äußerſt einfache Aufgabe, ſie beſteht faſt immer ausſchließlich in einer Beſtimmung der Kohlenſäure, wozu man den Orſat-Apparat, die Bunte'ſche oder Hempel'ſche Bürette oder irgend einen anderen der vielen Apparate zur techniſchen Gasanalyſe verwenden kann; auch der älteſte derſelben, die Winkler'ſche Gasbürette in ihrer urſprünglichen Form, eignet ſich ſehr gut für dieſen Zweck. Näheres findet man

in allen Handbüchern für quantitative Analyse überhaupt und für technische Analyse im Besonderen.

Soll auch schweflige Säure bestimmt werden, so kann dies in einer besonderen Probe durch Jodlösung geschehen, entweder nach den allgemeinen Methoden der technischen Gasanalyse, oder im Reich'schen Apparate, Bd. I, S. 296.

Der gebrannte Kalk wird größtentheils zur Regenerirung des Ammoniaks aus den Mutterlaugen in später zu beschreibender Weise (Capitel 6) verwendet; wo kaustische Soda gemacht wird, braucht man natürlich eine entsprechende Menge Kalk für diesen Zweck. Die Untersuchung des gebrannten Kalks erstreckt sich auf Bestimmung des freien CaO durch Titriren mit Normaloxalsäure und Phenolphtaleïn bis zum Verschwinden der Rothfärbung, und der noch vorhandenen CO_2, entweder gasvolumetrisch (vergl. S. 36), oder durch Differenz zwischen der Titrirung mit Normalsalzsäure (unter Rücktitrirung mit Natron) und derjenigen mit Oxalsäure; Genaueres Bd. II, S. 641. Bei gutem Brande kommt man auf 1 bis 2 Proc CO_2 herunter.

Es ist kaum nöthig zu sagen, daß man bei dem Probeziehen recht rasch verfahren muß, um Aufnahme von Kohlensäure und Feuchtigkeit aus der Luft zu verhüten, so wie, daß man zur Analyse eine Mittelprobe aus einer größeren, rasch gröblich zerkleinerten Menge von Kalk entnehmen und in einem gut verschließbaren Wägegläschen aufbewahren muß.

Waschen der Kalkofengase.

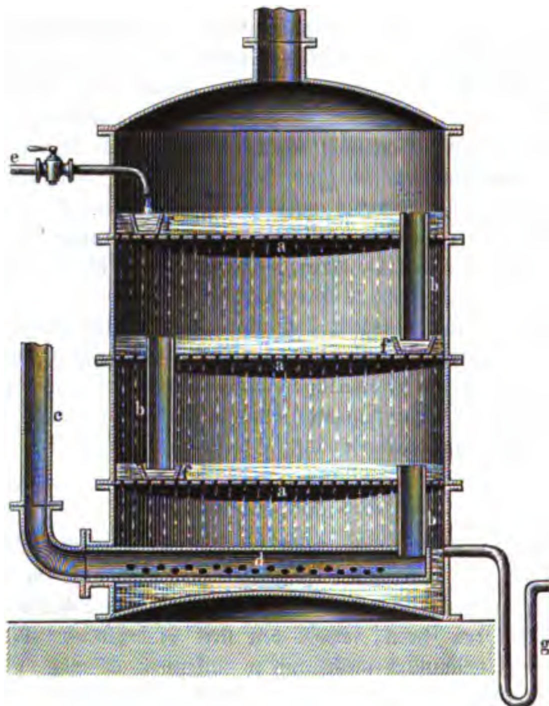
Das aus den Kalköfen abziehende Gas muß natürlich gekühlt und gewaschen werden, was unter allen Umständen geschehen muß, ehe es in die Luftpumpe (Gebläsemaschine) eintritt, um diese selbst vor Schaden zu bewahren. Das Waschen hat den Zweck, sowohl den stets in erheblicher Menge aus dem Ofen mitgeführten Gichtstaub mechanisch zu entfernen, als auch die von den Koks herrührende schweflige Säure so gut wie möglich zurückzuhalten, und dabei auch noch die Kühlung zu vervollständigen.

Nach meinen Erfahrungen findet die Zurückhaltung des Flugstaubes am vollständigsten statt, wenn man die Gase durch eine Wassersäule hindurchpreßt, wozu schon etwa 10 cm Tiefe derselben genügen.

Ein guter Gaswaschapparat besteht aus einem Cylinder (Fig. 18 a. f. S.) mit drei horizontalen, durchlöcherten Scheidewänden *aa*, welche außerdem mit Ueberläufen *bb* versehen sind. Das Gas kommt durch das Rohr *c* an, vertheilt sich durch die Löcher des horizontalen Stückes *d* und steigt durch die Löcher der Scheidewände *aa* auf. Das Waschwasser kommt durch *e* an, fließt in den Napf *f* und aus diesem auf die oberste Scheidewand *a*, von der ein Theil des Wassers in Tropfen durch die Löcher, ein anderer durch den Ueberlauf in die zweite Abtheilung und so weiter gelangt, um schließlich durch *g* abzufließen. Eine Wassersäule von gewisser Höhe wird durch die durch die Löcher in *a* aufsteigenden Gasströme immer auf den Scheidewänden schwebend erhalten, so daß das Gas in Blasen durchbrechen muß, wobei es seine löslichen Verunreinigungen (namentlich SO_2) und den mitgerissenen Staub abgiebt.

Eine andere Vorrichtung zeigt Fig. 19. In dem langen Fallrohre *A* iſt eine Waſſerbrauſe *b* eingeſetzt. *A* ſetzt ſich unten in die mit größeren Oeffnungen verſehene Glocke *B* fort, durch die das Einſpritzwaſſer in den Behälter *C* mit Ueberlaufrohr *d* läuft, während das Gas durch *D* in *E* eintritt. Hier liegt auf

Fig. 18.



einem falſchen Boden eine Schicht Kalkſtein, zur beſſeren Zurückhaltung von ſchwefliger Säure. Auch hier läuft fortwährend Waſſer ein und durch den Ueberlauf *d* in die Rinne *e* ab. Das gewaſchene und gekühlte Gas wird durch *F* der Pumpe zugeführt.

Luftpumpen.

Zum Abſaugen der Kalkofengaſe und Einpreſſen derſelben in die Sättigungs-(Fällungs-)Apparate dienen Maſchinen ſehr verſchiedener Art, je nachdem ſie einen mehr oder weniger großen Druck auszuüben haben. Für die hohen Thürme des Solvay-Apparates braucht man mächtige Gebläſemaſchinen, nach Art derer, welche für Hohöfen verwendet werden, aber auf erheblich höheren Druck eingerichtet. Man baute dieſe Maſchinen früher namentlich in den engliſchen Maſchinenbauanſtalten für naſſen Gang, wobei ſie durch die unvermeidlich in dem Gaſe zurückbleibenden Reſte von ſchwefliger Säure zuweilen ziemlich raſch angegriffen werden. Dies tritt ungleich weniger bei den

trocken arbeitenden Pumpen ein, unter denen auch in ökonomischer Beziehung, wegen möglichster Verminderung des schädlichen Raumes, die Luftcompressoren der Maschinenfabrik Burkhardt u. Co. in Basel sehr vortheilhaft sind und sich auch für diesen Zweck in weiten Entfernungen eingebürgert haben.

Fig. 19.



In den Gebläsemaschinen wird das Gas stark comprimirt, wobei es sich natürlich wieder stark erhitzt; es wird daher, weil der Proceß durchaus eine niedrige Temperatur verlangt, noch einmal gekühlt, indem es durch Cylinder streicht, in welche kaltes Wasser eingespritzt wird; durch einfache Separatoren wird das Wasser von dem Gase getrennt und letzteres jetzt nach den Absorptionsthürmen geleitet, soweit es nicht schon direct in den Ammoniakdestillirapparaten, den Auflösern &c. gebraucht wird.

Man kann nach Solvay die Abkühlung der Kohlensäure theilweise schon durch ihre Ausdehnung erreichen, welche man zugleich als mechanische Arbeitsleistung verwerthet. Zu diesem Zwecke verbindet man mit dem Gebläsecylinder einen zweiten,

der durch dieselbe Kolbenstange getrieben wird und der eine zweite Luftpumpe vorstellt. Das in dem ersten Cylinder stark comprimirte Gas strömt in den zweiten Cylinder und wirkt daselbst als Triebkraft, wobei es sich expandirt und zugleich abkühlt. Natürlich darf die Expansion nur so weit getrieben werden, daß das Gas noch hinreichende Spannung zur Verwendung in den Absorptionsthürmen ꝛc. behält. Hierdurch geschehe die Abkühlung beinahe kostenlos. (Diese Sätze des deutschen Patentes kann ich nicht verstehen. Was man an Triebkraft in der zweiten Pumpe gewinnt, muß man doch in der ersten im Ueberschusse angewendet haben, und die Abkühlung kann auch nur in entsprechendem Grade geschehen, so daß dem Gase immer noch dieselbe Wärme bleiben wird, welche es haben würde, wenn man es direct nur auf den im zweiten Cylinder übrig bleibenden Spannungsgrad comprimirte. Der einzige Gewinn an Abkühlung, welcher durch die größere Oberfläche des zweiten Cylinders entsteht, wird durch die vergrößerte Reibung und überhaupt die, wenn auch geringe, Betriebskraft, welche in dem zweiten Cylinder verloren gehen muß, jedenfalls mehr als compensirt werden, und von einer Ersparniß in den Kosten der Abkühlung scheint mir nicht die Rede sein zu können.)

Für diejenigen Fällungsapparate, bei denen kein hoher Druck zu überwältigen ist, kann man statt der in der Anlage theuren und im Betriebe natürlich ihrer Leistung entsprechend Kohlen fressenden Gebläsemaschinen die billigen Centrifugalventilatoren anwenden, mit denen man freilich kaum höhere Drucke als etwa 0,5 m Wassersäule überwinden kann, wenn man nicht zwei derselben hinter einander schaltet.

Für den Bedarf an Kohlensäure und die Größe der Maschinen giebt Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 256) ausführliche Berechnungen, deren kurzes Ergebniß folgendes ist. Für eine Tagesproduction von zehn Tonnen fertiger Soda braucht man, der Verluste im Betriebe wegen, Bicarbonat im Aequivalent von 11 000 kg 100 procentige Soda, entsprechend 9132 kg CO_2, oder stündlich 380,5 kg, was sich aber in Folge der unvollständigen Ausbeutung der CO_2 in der Destillircolonne auf 400,5 kg erhöht. Im Calcinirapparate werden stündlich 190,25 kg CO_2 ausgetrieben, wovon man jedoch nur etwa die Hälfte ansaugt, und da 10 Proc. davon im Fällungsthurme nicht absorbirt werden (s. u.), bleiben noch 80,5 kg als wirksam übrig, so daß die Kalkofengase noch 480,5 — 80,5 = 320 kg CO_2 liefern müssen. Bei 30 procentigem Kalkofengase werden im normalen Betriebe 3 Proc. im Austrittsgase vorgefunden, also 27 Proc. = 270 Liter CO_2 im Cubikmeter Gas ausgenutzt. Ein Liter Kohlensäure von 25° und 740 mm Druck wiegt 1,752 g; 1 cbm Kalkofengas enthält also 270 × 1,752 = 473,04 g wirksame CO_2; die 320 kg entsprechen also 676,5 cbm Kalkofengas von 25° und 740 mm Druck. Diese Menge muß man um die für Hebung der Laugen ꝛc. und für mechanische Absorption verwendeten Mengen vermehren, und kommt somit auf stündlich 712 cbm oder 197,8 Secundenliter Gas. Bei einem Wirkungsgrade des Compressors von 0,85 muß der Pumpenkolben einen Raum von 232,6 Secundenlitern beschreiben; bei Annahme von 1,2 m Kolbengeschwindigkeit und 40 Touren bedeutet dies einen Netto-Kolbenquerschnitt von 0,194 qm für den Compressor.

Für Berechnung der Dimensionen der Dampfmaschine und des Dampfverbrauches muß man den zu überwindenden Widerstand in Rechnung ziehen. Dieser beträgt in dem von Faßbender angenommenen Apparate 1,83 Atm. für den Fällungsthurm und 0,21 Atm. für die drei Waschapparate (mit Soole, Wasser und Säure), ferner 0,46 Atm. in den Rohrleitungen, Ventilen ꝛc., zusammen also im Pumpencylinder 2,5 Atm. Dies entspricht für obige Pumpendimensionen einer Indicatorarbeit an der Pumpe von 45,3 Pferd, also bei 80 Proc. Leistung der Maschine einer indicirten Dampfarbeit von 56,6 Pferd, unter Annahme einer mittleren absoluten Dampfspannung von 6 Atm. beim Eintritt, und 1,63 Atm. (wegen Benutzung des Abdampfes zur Ammoniakdestillation) beim Austritt. Dies wird durch einen Dampfcylinder von 0,440 m Durchmesser mit 0,900 m Hub und 40 Touren, bei 0,333 Füllung, geleistet werden. Der Dampfverbrauch, einschließlich der Verluste, berechnet sich stündlich auf 1538 kg (pro indicirte Pferdekraft 27,2 kg), wovon 1096 kg (ca. 1,63 Atm. absoluter Spannung) in die Ammoniakdestillation gehen.

Darstellung von ganz reiner Kohlensäure.

Obwohl nach den bisherigen Erfahrungen die jetzt aus den Kalköfen erhaltene unreine Kohlensäure, namentlich nach ihrer Verstärkung durch die beim Calciniren des Bicarbonats in passenden Apparaten gewonnene reinere Kohlensäure, zum Betriebe des Ammoniaksodaprocesses vollkommen ausreicht, und die jedenfalls erhöhten Kosten für die Darstellung von ganz oder nahezu reiner Kohlensäure sich wohl kaum bezahlt machen werden, und obwohl in Wirklichkeit solche Methoden für den vorliegenden Zweck nirgends in Anwendung stehen, so sei doch eine ganz kurze Aufzählung derselben hier gegeben, jedoch ohne Rücksicht auf diejenigen Apparate, welche in erster Linie zur Umwandlung des Bicarbonats in Monocarbonat bestimmt sind und nur nebenbei reine Kohlensäure abgeben; diese sollen erst später (im 5. Capitel) beschrieben werden.

I. Darstellung von reiner Kohlensäure durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Calciumcarbonat (oder andere Erdcarbonate).

Boulouvard (S. 28) stellte anfangs seine Kohlensäure auf diesem (längst bekannten) Wege her, ging aber bald hiervon ab.

Grouven (Deutsch. Pat. Nr. 26248; vergl. auch Dingler's polyt. Journ. **252**, 68) und Leplay (Deutsch. Pat. Nr. 28757, 29153) beschreiben das Verfahren mit specieller Rücksicht auf die Zuckerfabrikation.

II. Verschiedene Methoden.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 46, 1886) wollen reine CO_2 durch Erhitzen von Ammoniumbicarbonat erzeugen (vergl. 8. Cap.).

Fawsitt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 92) will Gährungskohlensäure u. a. auch zur Ammoniaksodafabrikation verwenden.

Knoop (Franz. Pat. Nr. 215329) will Carbonate bei Weißgluth durch Herabgleiten in dem ringförmigen Raume zwischen zwei concentrischen Cylindern zersetzen.

Deacon (als Mittheilung von Arnois, Engl. Pat. Nr. 10759, 1887) will Waſſergas durch erhitztes Manganoxyd oder Eiſenoxyd leiten, wodurch es zu Kohlenſäure und Waſſerdampf verbrannt wird; nach Verdichtung des letzteren durch Abkühlung bleibt reine Kohlenſäure übrig. Die Metalloxyde ſollen durch Durchleiten von Luft immer wieder regenerirt werden.

Man vergleiche auch im 5. Capitel Staub's Verfahren zur Zerlegung von Natriumbicarbonat durch Ammoniak unter Freimachen von reiner Kohlenſäure (Deutſch. Pat. Nr. 45107). Claus (Engl. Pat. Nr. 15173, 1888) benutzt ganz dieſelbe Reaction, nämlich die Austreibung der CO_2, während das NH_3 erſt bei höherer Temperatur entweicht und durch Waſſer condenſirt wird, zur Darſtellung von reiner Kohlenſäure mittelſt Ammoniumcarbonats ſelbſt. Dies iſt übrigens ſchon viel früher von Schlöſing und Rolland gemacht worden (ſ. S. 5).

Man vergleiche auch das Verfahren von Parnell und Simpſon im 8. Capitel.

Margueritte (Franz. Pat. Nr. 57293 vom 2. Febr. 1863) will in zwei Apparate gleiche Mengen von Ammoniumcarbonat bringen; in dem einen wird Kochſalz aufgelöſt, in den anderen läßt man Schwefelſäure oder Salzſäure einfließen, und leitet die dadurch erhaltene reine Kohlenſäure in den erſten Apparat, um dort die Bildung von Bicarbonat hervorzurufen. — Kaum weniger ökonomiſch abſurd als dieſer Vorſchlag iſt ein zweiter, wonach man die erforderliche Kohlenſäure durch Glühen eines Gemenges von Kohle und Kupferoxyd in einer gußeiſernen Retorte erhalten ſoll; das gebrauchte Kupferoxyd ſolle durch Röſten an der Luft immer wieder regenerirt werden.

Apparate zur Darſtellung von Kohlenſäure durch Glühen von pulverigen Carbonaten patentirten Schütz (Deutſch. Pat. Nr. 79311) und Knoop (Deutſch. Pat. Nr. 79407).

III. Darſtellung von reiner Kohlenſäure durch Abſorption von unreinen Gaſen in Sodalöſung und Auskochen der letzteren. Dieſes Verfahren beruht darauf, daß bei Behandlung von Sodalöſung mit kohlenſäurehaltigen Gaſen Natriumbicarbonat entſteht, während die inerten Gaſe fortgehen; beim Kochen der Löſung entweicht dann reine Kohlenſäure und die rückſtändige Sodalöſung wird nach dem Abkühlen von Neuem in den Proceß eingeführt. Dieſes Verfahren iſt ſchon vor vielen Jahren, z. B. 1854 von Deacon und 1864 von Ozouf (S. 4), vorgeſchlagen worden und ſeitdem oft wieder aufgetaucht. Die techniſche Möglichkeit ſeiner Anwendung beruht darauf, daß man die Wärme der ausgekochten Sodalöſung, ſowie diejenige der Dämpfe von Waſſer und Kohlenſäure im Gegenſtrome zur Anwärmung der Bicarbonatlöſung benutzt.

Unter vielen Späteren, welche dieſe Reaction in ſpeciellen Formen verwerthen wollen, nenne ich zunächſt Goſſage (Engl. Pat. Nr. 1442, 1872).

Faßbender (Deutſch. Pat. Nr. 36702) will Kalkofengaſe in einem Colonnenapparate einer Löſeflüſſigkeit entgegenführen und aus dieſer wieder durch Druckverminderung abſcheiden.

Luhmann (Deutſch. Pat. Nr. 62268; Engl. Pat. Nr. 9171, 9646 und 10158, 1891; 6931, 1892) beſchreibt einen ziemlich complicirten, aber ſinn-

reich zusammengesetzten Apparat für Ozouf's Verfahren; ebenso Behnke und Chemische Fabrik, vorm. Hell und Sthamer (Deutsch. Pat. Nr. 76130); Heß (Deutsch. Pat. Nr. 77377).

Rommenhöller (Franz. Pat. Nr. 213958) patentirt zuerst wieder die alte Absorption von Kalkofengasen in Sodalösung und Austreibung der CO_2 durch Erhitzen derselben; dann (Franz. Pat. Nr. 221814) Absorption in gewöhnlichem Natriumphosphat, Na_2HPO_4, wobei NaH_2PO_4 und $NaHCO_3$ entstehen, und Regeneration des ersteren durch Kochen unter Austreibung von CO_2.

Viertes Capitel.

Fällung des Natriumbicarbonats durch Carbonisation.

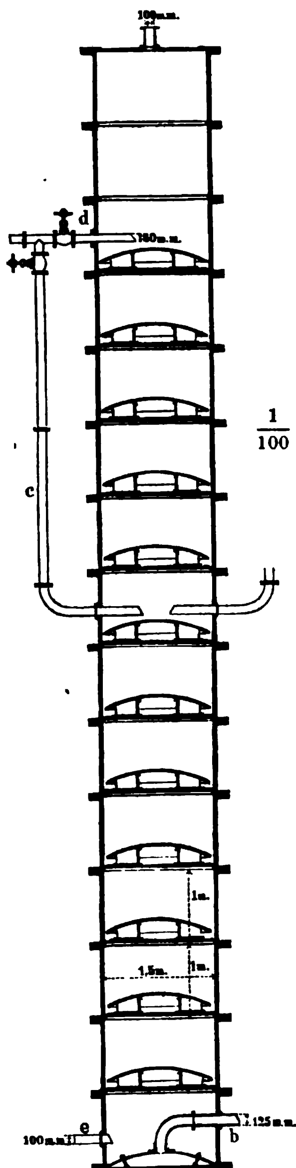
Der Solvay-Thurm.

Auf Solvay's ursprünglichen, zu langsam wirkenden, Apparat folgte im Patente von 1872 der allbekannte Fällungsthurm, welcher wohl am meisten mit dem Solvay-Verfahren identificirt wird, schon darum, weil er den Fabriken dieses Systems ihr äußeres Gepräge ertheilt. Er verdient dies auch darum, weil er noch heute in seinen Hauptzügen, wenn auch im Einzelnen ganz verändert, in den Fabriken des Solvay-Cartells, und seit dem Erlöschen des Patentes vielleicht auch in einigen anderen functionirt, während alle übrigen Hauptstücke der ursprünglichen, Solvay's Ruhm und pecuniären Erfolg begründenden Apparatur aufgegeben zu sein scheinen.

Fig. 20 (a. f. S.) zeigt den Solvay-Thurm, Fig. 21 u. 22 (a. S. 51) einen der Cylinder im größeren Maßstabe. Der Thurm ist aufgebaut aus gußeisernen Cylindern oder Trommeln, denen man früher (wie in unserer Zeichnung) einen Durchmesser von $1^1/_2$ m und eine Höhe von 1 m gab. Heute hat man die Höhe beibehalten, macht die Cylinder aber 2 m weit. Den Boden jedes Cylinders bildet eine Gußeisenscheibe mit einer centralen Oeffnung von etwa 40 cm Durchmesser. Darüber liegt, auf leichten Stützen *aa*, ein in Form eines Kugelsegmentes gewölbtes Sieb, das nicht ganz bis zur Innenseite der Cylinder reicht, also einen schmalen, ringförmigen Canal rings herum frei läßt. Dieser gestattet eine Circulation der Flüssigkeit und des Gases, auch wenn viele der Sieblöcher schon verstopft sind, dient aber hauptsächlich dazu, die an dem gewölbten Siebe herabgleitenden Bicarbonatkrystalle herunterfallen und auf die nächste Platte gelangen zu lassen. Der Thurm bestand früher, wie in der Zeichnung, aus 15 solcher Cylinder, wird aber jetzt in der Regel höher, bis auf 25 Cylinder, gemacht. Die Flüssigkeit tritt durch das Rohr *c* unter Druck, bei den kleineren Thürmen etwa in der Mitte der Höhe, bei den neueren hohen Thürmen etwa in zwei Drittel der Höhe ein und füllt den Thurm bis 3 m unter seiner Spitze an; bei *d* ist eine Abzweigung in den oberen, leeren Raum des Thurmes. Das Kohlensäuregas

tritt am Boden durch *b* ein und wird durch die Sieblöcher in viele Blasen zertheilt, die in der großen Mittelöffnung des nächst oberen Cylinderdeckels zu einem großen Strome zusammentreten, welcher sich durch das darüber befindliche Sieb von Neuem in eine Menge von Gasblasen zertheilen muß; dies wiederholt sich in jeder Abtheilung von Neuem. Ebenso wird die herabrinnende Flüssigkeit immer wieder aufs Neue vertheilt und innig mit den Gasblasen in Berührung gebracht. Bei *e* sieht man das Austrittsrohr für die (jetzt mit Bicarbonatkrystallen erfüllte) Flüssigkeit.

Fig. 20.



Solvay legt den größten Werth darauf, daß die ammoniakalische Salzsoole nicht ganz oben, sondern ein ziemliches Stück weiter unten in den Thurm eintritt. Wenn sie ganz oben einträte, so würde der Gasstrom aus ihr viel freies Ammoniak wegreißen, das viel flüchtiger als das Ammoniumcarbonat ist, und wenn auch, wie wir sehen werden, dieses Ammoniak keinesfalls unabsorbirt in die Luft gelassen werden würde, so müßte doch die herabsinkende Lauge daran zu arm werden. Da aber die ammoniakalische Soole weiter unten eingeführt wird, so ist die über dem Eintrittsrohre liegende Flüssigkeitsschicht noch der Wirkung des von unten kommenden Kohlensäuregases ausgesetzt, welches hier zwar schon erheblich ärmer an CO_2 als unten, aber doch noch im Stande ist, viel freies NH_3 in normales Ammoniumcarbonat umzuwandeln, und dadurch im Thurme zurückzuhalten. (Diese Aufgabe ist durch die vorliegende Construction in sehr geistreicher Weise gelöst, ist aber bei den aus mehreren Apparaten zusammengesetzten Batterien doch leichter und sicherer durchzuführen, und wird neuerdings, wie wir sehen werden, auch in den Solvay-Fabriken selbst nicht mehr nach der obigen Grundidee ausgeführt.)

Das aufsteigende Gas hat, je nach der Höhe des Thurmes, einen Widerstand von $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Atm. zu überwinden, und muß deshalb aus der Gebläsemaschine unter entsprechendem Drucke kommen. Bei seinem Aufsteigen, wo der Druck sich allmälig vermindert, muß das nicht absorbirte Gas sich bedeutend

ausdehnen und die hierbei verrichtete mechanische Arbeit absorbirt eine erhebliche Menge von Wärme, wodurch die bei der chemischen Reaction im Thurme neu entstehende Wärme, welche der Durchführung der Reaction entgegenwirkt, zum Theil compensirt wird. Auch hierauf legt Solvay außerordentlich großen Werth; die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß man einerseits die erforderliche Abkühlung ohne Schwierigkeit und billiger auf anderem Wege erreichen kann, und daß

Fig. 21.

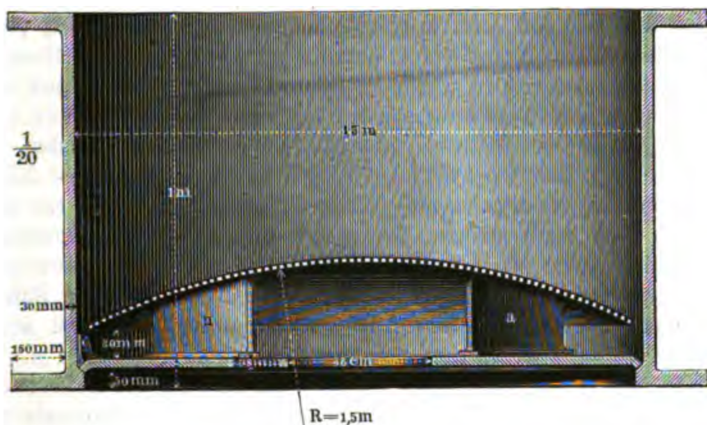
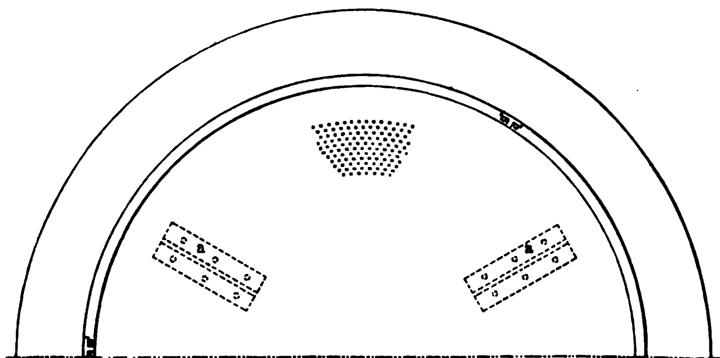


Fig. 22.



andererseits die Temperaturerniedrigung durch Ausdehnung der Gase im Solvay-Thurme für sich lange nicht ausreicht.

Solvay legte ferner viel Werth darauf, den Gasstrom unten stoßweise eintreten, und ebenso die Flüssigkeit aus *c* ruckweise austreten zu lassen, um dadurch das Festsetzen des Bicarbonats an einzelnen Stellen und Verstopfung des Thurmes zu erschweren. Man hat dies doch für diesen Zweck nicht als vollständig genügend befunden und scheint es ganz aufgegeben zu haben.

Die Ausnutzung der Kohlensäure im Solvay-Thurme soll nach Pick (Die Alkalien, 2. Aufl., S. 98) fast vollständig sein, so daß das aus den Thürmen

entweichende Gas fast ausschließlich aus Stickstoff besteht und nur bei schlecht geleiteter Saturation oder armen Kalkofengasen ein wenig Kohlensäure und eventuell Kohlenoxyd enthält. Eine solche vollständige Ausnutzung wird aber wohl selten erreicht. Nach Anderen bleiben in dem Gase noch 10 Vol.-Proc. CO_2 zurück, was freilich wohl jetzt für viel zu hoch angesehen werden würde. Aus einer sehr gut geleiteten Solvay-Fabrik wurde mir ein Gehalt des Austrittsgases von 3 bis 4 Proc. angegeben, entsprechend einer Ausnutzung von 80 bis 90 Proc.

Die theilweise mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit kann noch mehr Salz auflösen, und man soll daher in dem Fällungsapparate frisches Salz zusetzen. Dies scheint in den Solvay'schen Fabriken in sehr bedeutender Menge geschehen zu sein (oder noch zu geschehen), während andere Fabriken davon wieder zurückgekommen sind. Man verbraucht dem Vernehmen nach bei Solvay 15 bis 20 Thle. Salz in fester Form auf 100 Thle. des als Soole anlangenden. Nach Solvay's Engl. Pat. Nr. 1904, 1876, soll man ganz oben in dem Thurme, zur Zurückhaltung des Ammoniaks, frische Salzsoole einführen und das nöthige feste Salz gleich damit mischen. Wenn man darauf hält, das Ammoniakgas bei der Wiedergewinnung in den Colonnenapparaten recht gut abzukühlen und dadurch zu trocknen, so kann man die Menge des im Saturations- oder Fällungsapparate zuzusetzenden festen Salzes auf ein sehr geringes Quantum bringen, und manche Fabriken wollen ganz ohne dies auskommen.

Abkühlung der Thürme. Die chemische Bindung der Kohlensäure ist ein erhebliche Wärme producirender Vorgang, und die dadurch eintretende höhere Temperatur wirkt der eigentlichen Bildungsreaction des Natriumbicarbonats entgegen, indem sie die Umkehrung der Reaction befördert (S. 13). Man wendet daher schon von vornherein sowohl die ammoniakalische Salzlösung, wie auch das Kohlensäuregas in gekühltem Zustande an (S. 33 und 43), muß aber unbedingt auch während der Carbonisation selbst kühlen. Hierzu trägt, wie S. 51 gezeigt, im Solvay-Thurme die Ausdehnung des Gases durch Wärmeabsorption bei; aber dies ist durchaus nicht genügend. Die Thürme wurden daher früher durch große Wassermassen, die man oben auf sie aufströmen und an ihnen herablaufen ließ, von außen gekühlt, was freilich bei ihrer, neuerdings noch vergrößerten, Weite nur recht unvollkommen wirken konnte, da die Kühlung nicht bis in das Innere dringt. Dies ist in den Solvay-Fabriken neuerdings aufgegeben und durch innere Kühlung nach Cogswell's Patent ersetzt worden.

Cogswell (Deutsch. Pat. Nr. 41989) wendet ein System von Wasserkühlröhren inwendig im Thurme an, durch welches ein Strom Kühlwasser hinter einander durch alle Kammern des Thurmes hindurchgeht, und eine gründliche Kühlung auch im Inneren hervorruft. Dieser Apparat scheint allgemein in den Solvay'schen Fabriken eingeführt worden zu sein und das entschieden rohe und wenig wirksame System der äußeren Berieselung von Apparaten so großen Querschnittes verdrängt zu haben. Cogswell's Apparat ist in Fig. 23 und 24 gezeigt. Die Colonnenelemente *AA* sind an zwei gegenüber liegenden Seiten mit rechteckigen Oeffnungen versehen, eingeschlossen durch die Stutzen *B*. Diese sind vorn mit einem gelochten Flansch versehen, auf dem eine ebenso gelochte Platte *C* befestigt ist. Diese ist in ihrem mittleren Theile mit Löchern versehen,

in denen die durch das Element hindurchreichenden Kühlrohre *D* in geeigneter Weise abgedichtet sind. Die Rohrenden liegen in Behältern, welche nach innen durch die Platten *C*, nach außen durch den Deckel *E* abgeschlossen sind. Der Deckel *E* ist mit zwei Stegen *b* versehen, welche bis auf die Platte *C* reichen und den Deckelraum derart in drei Abtheilungen 1, 2, 3 theilen, daß in den Endräumen 1 und 3 sich je zwei und in dem mittleren Raum 2 je vier Rohrmündungen befinden. Der an den gegenüber liegenden Rohrmündungen befindliche Deckel ist nur in der Mitte mit einem Steg *b'* versehen, so daß in jede der hier entstehenden beiden Abtheilungen 4 und 5 je vier Rohre ausmünden. Das Kühlwasser tritt durch den Anschlußstutzen *F* in die Abtheilung 1 ein, fließt durch

Fig. 23.

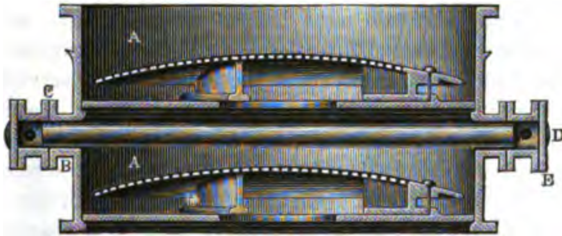
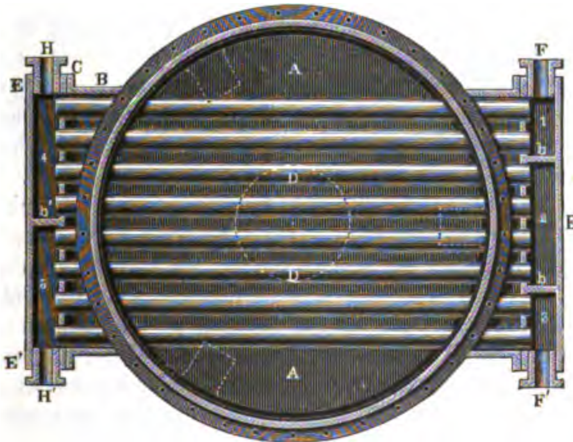


Fig. 24.



die beiden hier einmündenden Rohre *D* in die auf der gegenüber liegenden Seite des Elementes befindliche Abtheilung *A*, tritt in die beiden benachbarten Rohre *D* über und gelangt nach der Abtheilung 2, aus welcher es durch die beiden nächsten Rohre nach der Abtheilung 5, und von da schließlich nach 3 fließt, von wo es durch den Stutzen *F'* in das Rohrsystem des nächsten Elementes überfließt. In Abtheilungen 4 und 5 sind Stutzen *H* und *H'* angebracht, um die Kühlvorrichtungen der einzelnen Elemente verbinden zu können.

Man regulirt die Kühlung so, daß der obere Theil des Thurmes kalt wird, der untere aber wärmer bleibt und die Flüssigkeit etwa 30° warm abläuft; der Grund davon wird später angegeben werden.

Vivian und Bell (Engl. Pat. Nr. 7527, 1890; Deutsch. Pat. Nr. 59227) wollen die Kühlung bei der Carbonisirung mittelst Salzsoole vornehmen, übrigens in einem von den Solvay-Thürmen sehr verschiedenen Apparate, und diese Salzsoole dann zur Absorption von Ammoniak verwenden (wozu sie doch wohl gerade im erhitzten Zustande sehr wenig tauglich sein wird!).

Im ersten Stadium der Absorption von Kohlensäure durch die ammoniakalische Salzlösung wird weit mehr Wärme als später frei; nämlich bei der Bildung von normalem Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3$, während die Bildung von Bicarbonat keine so große Wärmeentwickelung mehr hervorruft. Solvay schrieb daher im Engl. Patente von 1876 (Nr. 2143) vor, Kohlensäure schon in den oberen Theil des Apparates einzuführen, in dem die Salzsoole mit Ammoniak gesättigt wird, um schon hier Bicarbonat zu bilden und die dabei entstehende Wärme in den Röhrenkühlern, S. 33, wieder abzuleiten. Später ist man aber in den Solvay-Fabriken dazu übergegangen, neben dem Hauptthurme einen zweiten Thurm aufzustellen, in den die ammoniakalische Soole zuerst eintritt und in dem die Monocarbonatbildung möglichst durchgeführt wird, ehe die Flüssigkeit in den anderen Thurm gelangt, wo die Fällung stattfindet.

Man combinirt also jetzt dort zwei Thürme, einen großen und einen kleineren, und läßt die abgekühlte ammoniakalische Salzlösung zunächst in den kleineren Thurm eintreten, in dem das Ammoniak durch Kalkofen-Kohlensäure bis zum Zustande von Monocarbonat gebracht wird; dann tritt die Lösung in den großen Hauptthurm in drei Viertel der Höhe ein, wo mehr Kohlensäure, in erster Linie auch die stärkste aus den Trockenapparaten (s. u.), zugeführt, und durch die Bicarbonatbildung die Reaction durchgeführt wird. Der hier entstehende Brei geht continuirlich (nicht in Absätzen, wie es die Patente angeben) auf die Vacuumfilter (s. u.), auf denen er auch gewaschen wird.

Verstopfung der Thürme durch Krusten. Ein erheblicher Uebelstand der Solvay-Thürme ist die unvermeidliche allmälige Verstopfung der Sieböffnungen in den gewölbten Vertheilungsscheiben, die trotz der oben angeführten Kunstgriffe so schnell eintritt, daß man in ziemlich häufigen Zwischenräumen, etwa einmal alle 14 Tage, die Thürme ausschalten, den flüssigen Inhalt derselben ablassen und die im Inneren angesetzten Krusten durch Ausdämpfen oder durch Einlaufen von heißem Wasser auflösen muß. Da sich hierbei der Thurm zu sehr erwärmt, um gleich wieder ordentlich zu arbeiten, so muß man ihn durch Stehenlassen oder kaltes Wasser abkühlen. Um nicht die Arbeit zu unterbrechen, muß man also immer einen Reservethurm haben, so daß also z. B. von sieben Thürmen immer nur sechs arbeiten, während der siebente ausgedämpft wird und dann abkühlt.

Man verfährt factisch meist in folgender Art. Wenn man einen leeren Reservethurm zur Verfügung hat, so setzt man diesen mit dem zu reinigenden Thurme in Verbindung; die Hälfte des Inhaltes des letzteren fließt dann durch ihren eigenen Druck in den ersteren über, und die andere Hälfte wird durch com-

primirte Luft (oder Kohlensäure) hinübergedrückt. Der zu reinigende Thurm wird nach völligem Ablassen seines Inhaltes bis zu der Höhe, wo sich noch Krusten bilden, mit Wasser gefüllt, das dann durch Einleiten von Dampf zum Kochen gebracht wird; die entweichenden Dämpfe enthalten Kohlensäure und Ammoniak, für dessen Zurückhaltung man natürlich sorgen muß. Wenn eine durch einen Probirhahn entnommene Probe der Flüssigkeit sich völlig frei von Ammoniak zeigt, so ist jedenfalls die Auflösung der Krusten hinreichend fortgeschritten. Man läßt nun die Flüssigkeit ab, welche wesentlich Natriumcarbonat und Chlornatrium aufgelöst enthalten wird, aber meist zu schmutzig ist, um auf Soda verarbeitet zu werden und daher besser zur Reinigung von Soole oder zum Auflösen von Salz dient.

Fig. 25.



Die Krustenbildung tritt sowohl bei Thürmen, als auch bei allen anderen Apparaten namentlich in Folge von zwei Umständen ein, die übrigens theilweise zusammenhängen und beide durch Unregelmäßigkeiten im Betriebe veranlaßt werden. Wenn die Luftpumpe zu langsam geht oder ganz stillsteht, so werden sich die Bicarbonatkrystalle in Folge der Ruhe in der Flüssigkeit an gewissen Stellen anhäufen. Zweitens wird in solchen Fällen eine zu starke Abkühlung eintreten, und wird in Folge davon das Bicarbonat in zu fein krystallinischer, schlammiger Form ausfallen, wodurch leichter Verstopfungen entstehen, abgesehen von der größeren Schwierigkeit des späteren Auswaschens.

Schon früher ist bemerkt worden, daß Magnesia die Krustenbildung befördert (S. 34).

Andere Colonnen- oder Thurmformen sind natürlich auch ausgeführt worden, können aber meist kein großes Interesse beanspruchen. Wir führen hier nur eine dieser neuen Formen an, welche von Schreib construirt ist und von Calow u. Co. in Bielefeld gebaut wird (Deutsch. Pat. Nr. 70 169). Wie Fig. 25 zeigt, besteht diese Colonne aus Ringen mit conischen Böden, bei denen eine Ablagerung von Krystallen am Boden nicht möglich ist; außerdem haben auch die einzelnen Ringe einen verhältnißmäßig großen Inhalt, bis 4 cbm, was die Abkühlung vermindert und daher langsamere Fällung und gröberes Bicarbonat erzeugt. (Ob aber die Abkühlung hierdurch nicht zu sehr vermindert wird? Man vergleiche, was S. 52 über die allgemeine Einführung der mit innerer Kühlung versehenen Cogswell-Thürme gesagt ist.)

Anderweitige Kohlensäureabsorptionsapparate von stehender Form.

Bei dem Honigmann'schen Verfahren wird zur Sättigung der ammoniakalischen Salzsoole mit Kohlensäure keine hohe Flüssigkeitssäule und mithin auch kein starker Druck angewandt, vielmehr die Absorption bei nur 1/4 bis 3/4 Atmosphären Druck durch bedeutende Flächenberührung bewirkt. Dazu dienen drei

ſtehende Eiſencylinder von 3 bis 4 m Durchmeſſer und ebenſolcher Höhe mit coniſchem Boden, durch welche eine Luftpumpe die Kalkofengaſe hinter einander durchtreibt, ſo daß ſie insgeſammt durch 6 bis 7 m Flüſſigkeit hindurchſtreichen, in der Art, daß eine gleichmäßige Vertheilung auf der etwa 9 qm großen Grundfläche der Cylinder eintritt. Die eintretende Erhitzung der Flüſſigkeit wird durch Abkühlung mit Waſſer von Außen abgeführt, dabei aber die Temperatur doch zwiſchen 25 und 35° gehalten, wobei das Natriumbicarbonat ſich in einem grobkörnigen, leicht filtrirbaren Zuſtande ausſcheidet.

In einem neueren Patente (Deutſch. Pat. Nr. 13 782; Fiſcher's Jahresber. 1881, S. 257) beſchreibt übrigens Honigmann einen 12 m hohen Fällapparat von ſehr einfacher Conſtruction.

Auch Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 492) empfiehlt drei, den Honigmann'ſchen ganz ähnliche, mit einander verbundene Gefäße, beſtehend aus ſtehenden Cylindern mit coniſchem Untertheile, wobei das Gas ganz unten eingepreßt wird und den Niederſchlag, der ſich an den ſchrägen Wänden nicht halten kann, vorzüglich aufwirbelt. Eine weitere Vertheilung des Gaſes wird durch mehrere gelochte Zwiſchenböden bewirkt. Die drei Gefäße ſind durch Röhren und Hähne in der Art verbunden, daß jedes derſelben als erſtes, zweites oder drittes functioniren kann.

Hugo Müller erhielt als Nr. 4458 im Jahre 1874 ein engliſches Patent für die Conſtruction eines Apparates zur Darſtellung von Soda und Natriumbicarbonat, der auch bei anderen Proceſſen anwendbar iſt, wo Flüſſigkeiten in innige Berührung mit Gaſen gebracht werden ſollen. Er wendet mehrere unter einander verbundene Gefäße an, welche unten trichterförmig und oben halbrund geformt ſind; durch eine Centrifugalpumpe wird die Flüſſigkeit aus dem unteren Theile nach dem oberen geſchafft, dort über einen Trog mit durchlöchertem Boden, und darüber einem Filtrirtuche, ausgeſchüttet und dadurch fein vertheilt, während feſte Theilchen in dem Troge zurückbleiben, für deſſen leichte Herausnahme Sorge getroffen iſt.

Unger (Deutſch. Pat. Nr. 2295; Dingler's Journ. 231, 436; ausführlich auch Wagner's Jahresber. 1879, S. 298) ſättigt die Ammoniakkochſalzlöſung zuerſt mit Kalkofenkohlenſäure in einem aufrechtſtehenden eiſernen Cylinder mit Mantel zur Waſſerkühlung und einer mit Scheiben beſetzten ſtehenden Welle, welche raſch rotirt und dadurch die von oben kommende Flüſſigkeit als feinen Staub herumſchleudert. Das Feuergas bewegt ſich in dem erſten Apparate von oben nach unten, in dem zweiten in umgekehrter Richtung, um hier mit fortgeriſſenes Ammoniak durch Kochſalzlöſung auszuwaſchen. Die hier entſtandene Löſung von Ammoniumcarbonat und Kochſalz wird nun in anderen Cylindern unter Druck mit reiner Kohlenſäure von der Zerſetzung des Bicarbonats geſättigt. Zur leichteren Abſorption der Kohlenſäure ſind in den Cylindern enge Spiralen angebracht, welche die Vertheilung der CO_2 bewerkſtelligen und durch ihre Beweglichkeit das Anſetzen feſter Kruſten erſchweren. Die Sättigung der Kochſalzlöſung mit Ammoniak erfolgt in einem Cylinder, welcher mit ſenkrecht ſtehenden kleinen Röhrchen angefüllt iſt, deren Achſen in den verſchiedenen Höhenſchichten immer ein wenig gegen einander verſtellt ſind. In ähnlichen Apparaten wird der reinen

Kohlensäure und den abziehenden Feuergasen durch Wasser der letzte Rest von Ammoniak entzogen.

Eine Menge von einzelnen Vorschlägen für Apparate zur Ammoniaksodafabrikation sind in den amerikanischen Patenten von H. Frasch enthalten (Nr. 361 335, 361 622, 418 315).

Horizontale Kohlensäureabsorptionsapparate.

Ein anderer Typus von Apparaten zur Behandlung der ammoniakalischen Soole mit Kohlensäure ist derjenige der horizontalen Cylinder, die stets in Batterien angewendet werden. Einer der ältesten Apparate der Art, der aber schon auf durchaus beachtenswerthen Constructionsprincipien beruht, ist der von Gossage (Engl. Pat. Nr. 422, 1854.)

Sein Apparat ist in Fig. 26 im Verticaldurchschnitt parallel zur Achse und in Fig. 27 im Verticaldurchschnitt senkrecht auf der Achse gezeichnet. Es ist ein

Fig. 26.

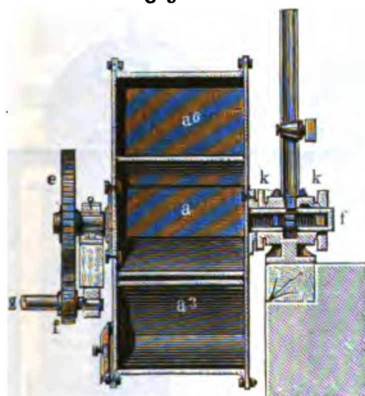


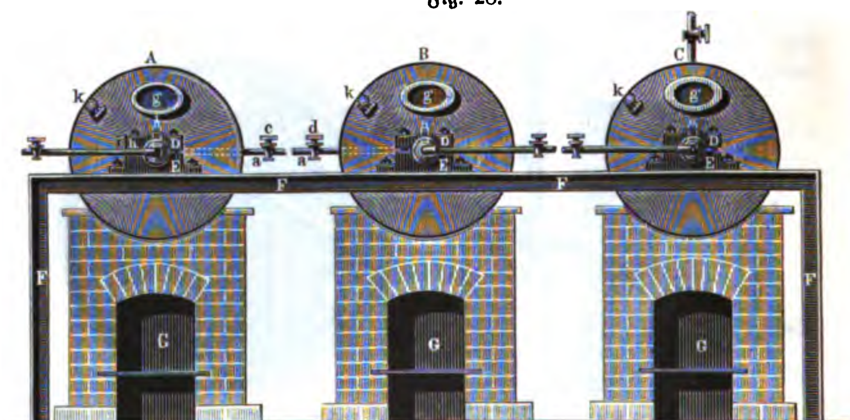
Fig. 27.



cylindrisches Gefäß a, durch nicht ganz durchgehende Scheidewände in sechs Kammern a^1 bis a^6 getheilt; es ruht auf den Achsen a und b. Die Achse a ist massiv und wird vermittelst des Getriebes e und f von der Hauptwelle g aus in langsame Umdrehung versetzt. Die Achse b ist hohl und läuft in zwei Stopfbüchsen kk, welche zwischen sich eine Kammer lassen, in welche zwei Gasröhren (für Kohlensäure und Ammoniak) münden, und welche mit der hohlen Achse durch Oeffnungen communicirt, die dem Gase den Durchtritt erlauben. dd sind mit Deckeln verschlossene Oeffnungen zum Einführen der Materialien. Die Salzlösung wird bis über die Achse eingefüllt, wird beim Umdrehen des Cylinders von den einzelnen Kammern wie in einem Schöpfrade geschöpft, und, wenn jede Kammer die Stellung der Kammer a^1 erreicht, ausgegossen, während zu gleicher Zeit das Gas durch die Flüssigkeit in Blasen aufsteigt, wodurch es gut mit der Flüssigkeit gemischt und von ihr absorbirt wird. Zuerst werden die Gase ohne Druck eingeführt und von der Flüssigkeit absorbirt; zuletzt muß man aber zur völligen Sättigung die Kohlensäure unter einem Drucke von mindestens $^2/_3$ Atmo-

sphären einpressen. Da sich bei der Condensation der Gase viel Wärme entwickelt, so muß man die Lösung bis auf mindestens 37° abkühlen lassen, ehe man sie auslaufen läßt. Man wendet in dem Cylinder eine Lösung von 1 Thl. Kochsalz in 3 Thln. Wasser an; die Kohlensäure gewinnt man (theilweise) durch Erhitzen des im Processe gebildeten Natriumbicarbonats in eisernen Retorten. Statt des beschriebenen Mischungsgefäßes kann man auch einen Koksthurm anwenden, in welchem die Gase aufsteigen und die Lösung herabfließt. Zu der gesättigten Kochsalzlösung setzt man entweder so viel trockenes Ammoniumsesqui- oder -bicarbonat, daß auf je 240 Thle. der Salzlösung 17 Thle. NH_3 kommen, oder man leitet in 240 Thle. der Lösung das aus 54 Thln. Salmiak entwickelte Ammoniakgas, und dann Kohlensäure bis zu einem Drucke von $^2/_3$ Atmosphären ein. Nach beendeter Zersetzung filtrirt man in einem geschlossenen Gefäße durch einen mit Leinen bedeckten Doppelboden in ein zweites geschlossenes Gefäß; beide Gefäße sind zur Ausgleichung des Druckes oben durch eine Röhre verbunden. In diesem

Fig. 28.



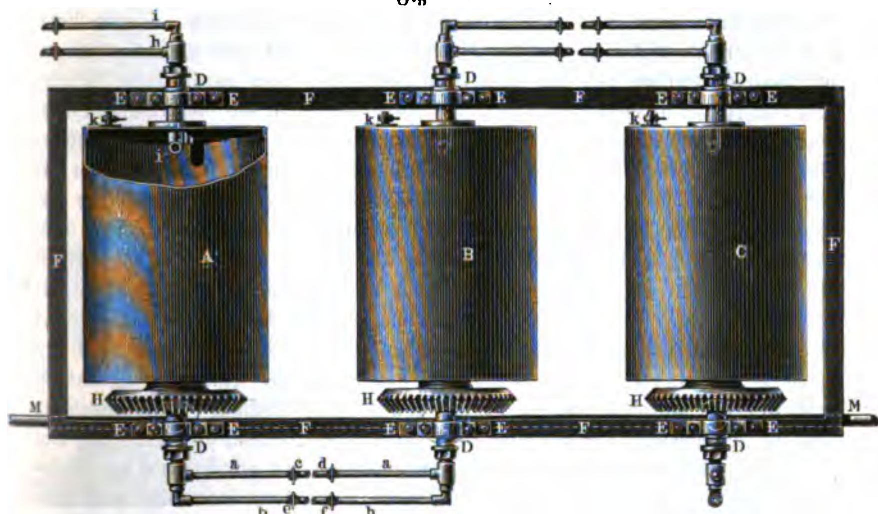
Filtrirgefäße läßt man die Masse erst abtropfen, und verdrängt dann die mechanisch dem Bicarbonat beigemengte Salmiaklösung durch Aufgießen einer Lösung von reinem Natriumbicarbonat. Im Uebrigen verfährt man wie früher vorgeschlagen.

Auch der von Th. Schlösing 1854 patentirte Apparat besteht aus horizontalen Cylindern mit sich schnell drehenden Rührschaufeln, welche die Flüssigkeit herumspritzen machen; sie sind terrassenförmig über einander aufgestellt und dienen zur continuirlichen Arbeit, indem die von oben allmälig herunterkommende Flüssigkeit dem von unten aufsteigenden Kohlensäurestrome begegnet und schließlich als Brei von Bicarbonat und Salmiaklösung den untersten Cylinder verläßt.

Zu den Apparaten, welche in einer Batterie von liegenden Cylindern zunächst die Sättigung der Soole mit NH_3 und dann die Ausfällung des Bicarbonats mit CO_2 vornehmen, gehört auch derjenige von J. Young (Engl. Pat. Nr. 2558, 1871), der in Fig. 28 in Vorderansicht, Fig. 29 von oben, Fig. 30 von hinten gesehen dargestellt ist. Er besteht aus drei cylindrischen, luftdichten, eisernen Gefäßen *A*, *B* und *C*, von denen ein jedes auf Zapfen *D* getragen wird, welche sich in

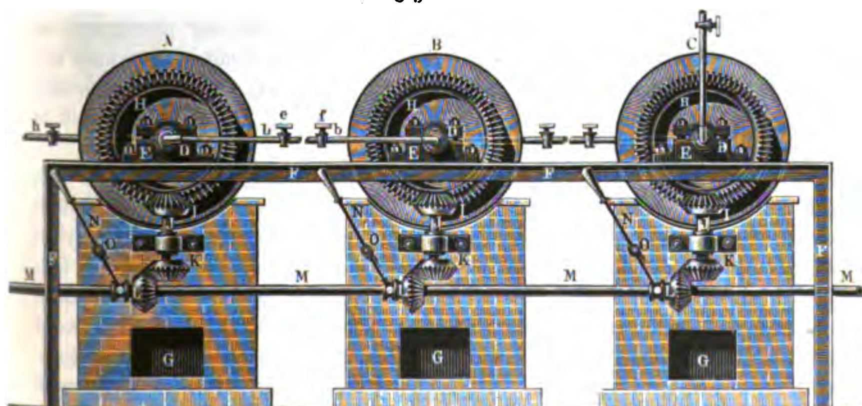
Lagern *E* drehen, die auf dem Rahmen *F* befestigt sind. Unter jedem Cylinder ist ein Feuerherd *G*, und an dem Ende eines jeden ein conisches Rad *H* angebracht. Die Räder *H* greifen in ein Getriebe *I* auf kurzen verticalen Wellen *J*, von welchen eine jede unten mit einem conischen Getriebe *K* in ähnliche conische

Fig. 29.



Räder *L* auf der Welle *M* eingreifen. Die Getriebe *L* können durch die auf Drehpunkten *O* beweglichen Hebel *N* ein- und ausgerückt werden. Je zwei der Cylinder *A*, *B*, *C* communiciren mittelst Röhren, welche durch die hohlen Zapfen *D*

Fig. 30.



von einem nach dem anderen gehen. Hier wird angenommen, daß *A* und *B* durch die Röhren *a* und *b*, mit den Hähnen *cdef* versehen, mit einander in Verbindung stehen. Beim Beginne der Operation wird die Thür *g* am Ende des Gefäßes entfernt und eine Lösung von 1 Thl. Salz in 3 Thln. Wasser eingelassen; ihr

Niveau muß sich unterhalb der im Gefäße *A* aufwärts gedrehten Enden der Röhren *hi* befinden. Die Thür *g* wird luftdicht verschlossen; durch *h* wird Ammoniakgas, und zwar auf 100 Thle. Salz 35 Thle. NH_3, eingeleitet; durch das Rohr *i*, welches durch das Rohr *h* durchgeht und oberhalb desselben endet, wird Kohlensäure eingeleitet, gewonnen durch Erhitzen von Natriumbicarbonat oder von Calciumcarbonat in einer Retorte mit durchgehendem Dampfe. Durch Rotation des Cylinders *A* läßt man die Berührungsflächen sich fortwährend erneuern; zur weiteren Beförderung der Absorption kann man auch durchlöcherte Platten oder Rührflügel anwenden. Sobald die Niederschlagung von Natriumbicarbonat beginnt, wird die Temperatur auf 50° C. erhalten. Die Einleitung von Kohlensäure wird fortgesetzt, bis die Absorption aufhört. Während dieser Zeit geht das nicht absorbirte Gas durch die Röhren *ab* nach *B*, um dort auf eine frische Beschickung von Salz, Wasser und Ammoniak zu wirken. In *B* ist auf 100 Salz weniger als 300 Wasser enthalten, nämlich um so viel, als aus der Ammoniakdestillirblase, und bei der späteren Erhitzung der Bicarbonatlösung in *A* Wasser nach *B* übergeht. Nach beendeter Absorption wird die Rotation des Gefäßes *A* eingestellt, das Natriumbicarbonat absetzen gelassen, die Salmiaklösung durch den Hahn *k* und ein zeitweilig angekuppeltes Rohr nach der Ammoniakdestillirblase geschafft, das zurückbleibende Salz mit Wasser oder Kochsalzlösung gewaschen, und die Waschwasser ebenfalls in die Destillirblase ablaufen gelassen. Zu dem Natriumbicarbonat wird dann Wasser gegeben und damit gekocht, bis der Siedepunkt, 105° C., erreicht ist; statt durch freies Feuer kann man dies auch durch überhitzten Dampf thun. Dabei wird das noch vorhandene Ammoniak und die Hälfte der Kohlensäure ausgetrieben, welche zunächst durch einen Kühler und dann in das Gefäß *B* geleitet werden; die in *A* bleibende Lösung wird entweder auf krystallisirtes oder trockenes Natriumcarbonat verarbeitet.

In Young's Apparat (der wirklich ausgeführt worden zu sein scheint) sollte also die Sättigung mit Ammoniak und Kohlensäure gleichzeitig stattfinden, ein Princip, welches die meisten anderen Erfinder, wohl mit Recht, anzuwenden verschmäht haben, obwohl es den Proceß anscheinend vereinfacht. Einen ökonomischen Erfolg erzielte Young notorisch nicht, aber das Princip seines Apparates ist in mechanischer Beziehung nicht zu tadeln.

Boulouvard's Kohlensäurefällungsapparat (Franz. Pat. Nr. 125 625, 22. Juli 1878), der in einigen südfranzösischen Fabriken mit Erfolg ausgeführt worden ist, wird durch Fig. 31 und 32 veranschaulicht. Er besteht aus einer Anzahl von horizontalen Cylindern, welche stufenweise über einander aufgestellt sind. Die ammoniakalische Soole tritt in den obersten ein, geht durch alle Cylinder hindurch und tritt aus dem untersten aus. Das kohlensäurehaltige Gas macht den umgekehrten Weg (wie bei Schlösing, S. 58). Die drei untersten Cylinder empfangen das reine Gas von der Zersetzung des Bicarbonats; das Kalkofengas tritt in den viertuntersten ein. Auch Schlösing hatte schon diese Anordnung; er bewirkte aber die Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit durch heftiges Umrühren, was viel Kraft beanspruchte und die Temperatur unnöthig erhöhte. Boulouvard dagegen bewirkt die Berührung zwischen Flüssigkeit und Gas durch ein sich in dem Cylinder langsam drehendes Schöpfrad. Die an der Peri-

pherie des Rades befindlichen Schöpfkästen heben die Flüssigkeit und gießen sie oben in der Gasatmosphäre wieder aus; beim Heruntergehen drücken sie zugleich eine gewisse Menge des Gases in die Flüssigkeit hinab. Dies kann mit Aufwen-

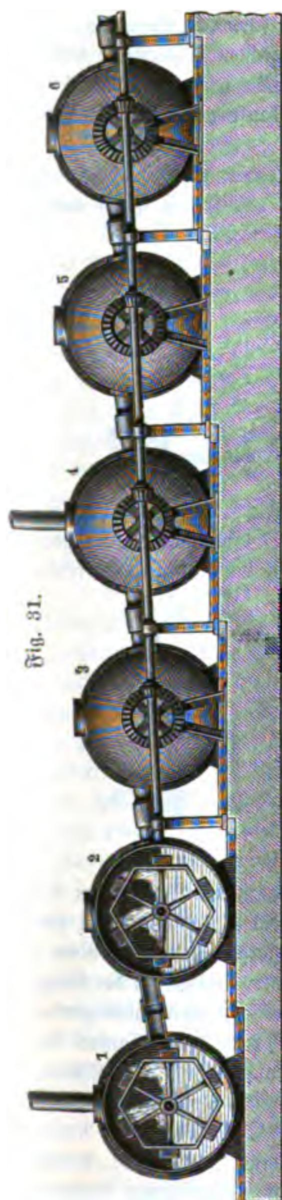


Fig. 31.

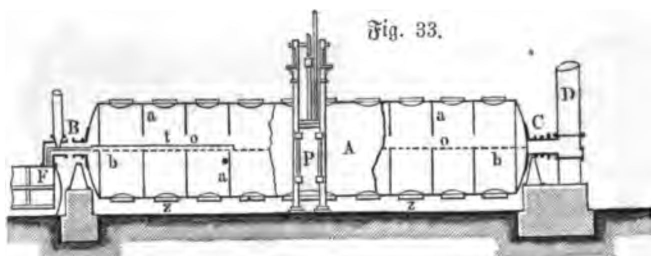
Fig. 32.

dung von wenig Kraft geschehen. Dabei wird auch das ausgefällte Bicarbonat immer mitgenommen und wird durch die weiten Verbindungsröhren von jedem der Cylinder immer dem nächst unteren zugeführt.

Wenn man aus irgend einem Grunde die Bewegung der Räder einhalten muß, so bildet das Bicarbonat in den Cylindern einen schweren Bodensatz, der sehr dicht ist und beim Wiederanlassen der Maschinerie großen Widerstand leistet. Der Apparat muß daher sehr solide construirt sein. Mit zehn Cylindern kann man in 24 Stunden zehn Tonnen Soda machen; sie beanspruchen pro Cylinder 1e zur Bewegung.

Eine Abänderung des Boulouvard'schen Apparates wurde 1880 von Péchiney patentirt (Engl. Pat. Nr. 2098 und 5394, 1880); sie ist in dessen

Fig. 33.



Fabrik wirklich zur Ausführung gekommen, und ist in Fig. 33 und 34 gezeigt. *A* ist ein großer, sich um eine horizontale Achse drehender Cylinder. Eine horizontale durchlöcherte Scheidewand *b* läuft durch seine ganze Länge hindurch; ferner

Fig. 34.

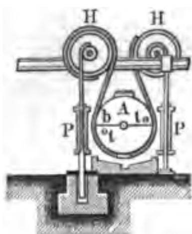


Fig. 35.

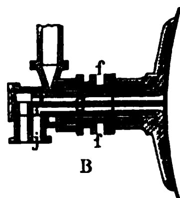
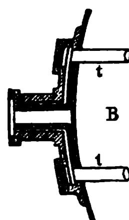


Fig. 36.



ist eine Anzahl von senkrechten Scheidewänden *a, a* mit centralen Oeffnungen *o, o* und Mannlöchern *z, z* vorhanden. Durch einen der hohlen Zapfen *c* tritt ammoniakalische Salzsoole ein und entweichen die Rückstandsgase. Das innere Rohr *g* des anderen Zapfens *B* (in Fig. 35 in größerem Maßstabe gezeigt) ist der Länge nach in zwei Theile getheilt, von denen jeder durch *d* mit dem absteigenden Stutzen *j* communiciren kann. Dieses Rohr *g* dient zum Herauslaufen des Breies von Flüssigkeit und Bicarbonat und zur Einführung von starker Kohlensäure (vom Calciniren des Bicarbonats), während unreine Kohlensäure (Kalkofengas) durch das äußere concentrische Rohr *f* eintritt. Der ringförmige Raum zwischen *f* und *g* ist seitlich mit zwei Röhren *t, t* verbunden (Fig. 36), welche entlang der Hauptzwischenwand *e* durch die drei ersten Abtheilungen hindurch gehen, so daß die Kalkofengase erst in die vierte Abtheilung, die starke Kohlen-

säure aber durch *g* schon in die erste Abtheilung eintritt. Das innere Rohr biegt sich außen in einen Trog *F* ab, wo das Bicarbonat sich absetzt, und wo die reine Kohlensäure zuerst eingeführt wird. Die Bewegung des Cylinders *A* geschieht durch die beiden hydraulischen Accumulatoren *PP* und die Riemscheiben *HH*, so daß er abwechselnd eine halbe Drehung nach der einen und dann nach der anderen Seite macht. Die ammoniakalische Soole tritt durch den Cylinder *D* und die Achse *C* in die letzte Abtheilung von *A*, dann von einer Abtheilung in die andere durch *o, o*, wobei sie das suspendirte Bicarbonat mitnimmt, was auch wieder durch Schöpfkästen erleichtert wird, und zuletzt in den Trog *F*. Die Kohlensäure geht den umgekehrten Weg, so daß die Flüssigkeit immer stärkeres Gas und zuletzt reine CO_2 antrifft.

Andere Constructionen von Apparaten zur Sättigung von Kochsalzlösung mit Ammoniak und dann mit Kohlensäure beschreiben Montblanc und Gaulard (Deutsch. Pat. Nr. 8498; Fischer's Jahresber. 1880, S. 267; ferner Patent Nr. 14 193, Fischer's Jahresber. 1881, S. 260). Ferner die Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest (Deutsch. Pat. Nr. 18 709, Fischer's Jahresber. 1882, S. 321); Wigg (Engl. Pat. Nr. 3125, 1882; 4436, 1885; 9227, 1887); Straßburger und Frauenkron (Deutsch. Pat. Nr. 24 982); Société anonyme des produits chimiques de l'Est, D. Maguin (Deutsch. Pat. Nr. 28 761; Pick (Engl. Pat. Nr. 7831, 1885 und 4388, 1886); Société anonyme pour l'étude et la création de soudières (Deutsch. Pat. Nr. 40 979); Burns (Engl. Pat. Nr. 15 352 1886); Howitt (Engl. Pat. 3657, 1891).

Mit Ausnahme von Solvay haben fast alle Erfinder Batterien von kleineren, senkrechten oder horizontalen Gefäßen in Combination mit einander den großen, allein für sich arbeitenden Thürmen vorgezogen. Ohne allen Zweifel erfüllen die Solvay'schen Thürme ihren Zweck in durchaus genügender Weise, und sie werden notorisch in allen Fabriken des Solvay'schen Cartells angewendet, so daß weitaus der größte Theil der Ammoniaksoda in ihnen erzeugt wird. Auch datirt ohne Zweifel der große technische und ökonomische Erfolg Solvay's von der Zeit, wo er auf das Princip seiner Thürme kam (1872). Aber ich kann nicht umhin, dies mehr als ein post hoc, denn als ein propter hoc anzusehen. Was den Solvay'schen Thürmen nachgerühmt wird, die Continuirlichkeit der Arbeit, das wird bei den früheren und neueren Formen der Combination kleinerer Gefäße zu Batterien ebenso erreicht, welche nach dem Principe des Gegenstromes von Gas und Flüssigkeit arbeiten. Dabei ist die Ausnutzung der Kohlensäure ganz ebenso gut, wenn nicht besser, als bei den Thürmen zu erreichen; die Controle des Betriebes ist viel leichter; es sind auch keine so hohen Gebäude zu errichten. Was aber viel mehr wiegt, die Gaspumpen brauchen viel weniger bewegende Kraft, und die Entfernung der Krusten ist viel leichter, als bei den Solvay'schen Thürmen.

Die innige Berührung zwischen dem Kohlensäuregase und der Flüssigkeit wird, wie wir gesehen haben, auf verschiedenen Wegen zu erreichen gesucht, nämlich von Einigen durch Anwendung von durchlöcherten Zwischenböden, von Anderen auf mechanischem Wege. Ersteres scheint einfacher, wirkt aber nicht so gründlich

wie letzteres, und beansprucht auch wohl mehr Kraft, da man dabei das Kohlensäuregas durch eine hohe (oder mehrere weniger hohe) Flüssigkeitssäule hindurchpressen muß, während man bei mechanischen Rührwerken, welche die Flüssigkeit zum Herumspritzen bringen, das Kohlensäuregas oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, also mit minimalem Drucke, einführt, und selbst einschließlich der für die Rührwerke erforderlichen Kraft bei den besseren Systemen dieser Art weit weniger Kraft als für die gewaltigen Luftpumpen des ersten Systemes braucht.

Die continuirliche Arbeit läßt sich am besten mit solchen Batterien durchführen, welche aus liegenden Cylindern, oder auch aus einem einzigen, sehr langen solchen Cylinder (wie bei dem Péchiney-Boulouvard-Apparat, S. 61) bestehen. Wenn mehrere Cylinder mit einander arbeiten, so müssen sie durch hinreichend weite Canäle mit einander verbunden sein, um keine Verstopfungen durch den Bicarbonatbrei zu erleiden. Gerade die Möglichkeit, solche Verstopfungen und Krustenbildungen zu vermeiden, giebt den mechanisch arbeitenden Batterieapparaten einen Vorzug vor Solvay-Thürmen. Man läßt selbstverständlich das Kohlensäuregas im Gegenstrome zu der Flüssigkeit gehen, führt aber, wenn man überhaupt eine Trennung macht, das reichste Gas (aus den Bicarbonatröstapparaten) in den ersten Cylinder ein, in dem die Reaction zu Ende kommen und aus dem der fertige Brei herauskommen soll; später mengt man auch die Kalkofenkohlensäure bei, und giebt jedem der Cylinder durch Berieselung das für ihn gerade passende Maß von Kühlung. Die frische ammoniakalische Salzlösung fließt in den letzten Cylinder der eigentlichen Batterie ein, begegnet also dem fast völlig ausgenutzten Kohlensäuregase. Da das hier entweichende, fast nur Stickstoff enthaltende Gas natürlich viel Ammoniakdämpfe mitführen wird, so läßt man es selbstverständlich, wie bei allen früheren Apparaten beschrieben, noch durch frische Salzsoole gehen, um das Ammoniak zurückzuhalten, was durch einen Colonnenapparat oder auch wieder durch einen mechanischen Rührapparat vermittelt werden kann, und zuletzt wird man jedenfalls zur größeren Sicherheit auch noch einen kleinen, mit Schwefelsäure berieselten Koksscrubber anwenden, ehe man die Gase an die freie Luft gehen läßt, wenn auch bei richtiger Arbeit für die Schwefelsäure gar nichts mehr zu leisten übrig bleiben sollte.

Nach Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 139, 165) kann man den Verlauf der Arbeit im Solvay-Thurme in Bezug auf das Ammoniak folgendermaßen hinstellen.

Die Soole wird mit einem Gehalte von 70 kg titrirbarem Ammoniak im Cubikmeter in dem Ammoniakabsorber angestellt[1]). Diese Fällflüssigkeit gelangt in der zweitobersten Abtheilung der Fällcolonne zur Beschickung, und es wird für je 1 cbm Beschickung etwas mehr als $^1/_6$ cbm gereinigte frische Soole in der obersten Colonnenabtheilung vorgeschlagen, welche zum Waschen der Colonnengase vor ihrer Ausströmung aus dem Apparate dient. Erst in der dritten Abtheilung findet die Mischung des Inhaltes der beiden oberen statt und ist nun der weitere

[1]) Dieser Gehalt ist höher, als der gewöhnlich in den Fabriken erreichte, wie man aus S. 31 ersehen kann, und dürfte als ein nur bei außergewöhnlich guter Arbeit erreichbares Maximum angesehen werden müssen. 65 kg kommen der Wirklichkeit näher.

Gang des Processes ein solcher, wie wenn man Soole, welche 6 Proc. Ammoniak titrirt, verwendet hätte, wovon aber nur wenig Ammoniak von den Ausströmungsgasen mitgerissen wurde. Es ist deshalb im Nachfolgenden eine 6 Proc. Ammoniak titrirende Soole, mit etwa 270 kg Kochsalz im Cubikmeter, einer gewissen Quantität Kohlensäure und 0,5 kg Ammoniak als Sulfat (herrührend vom Gypsgehalte des Steinsalzes) als Ausgangspunkt angenommen und alle Procentangaben sind darauf bezogen.

Nach dem Ausblasen dieser beschriebenen Fällflüssigkeit findet sich das Ammoniak wie folgt wieder vor:

1. Etwa 0,9 Proc. Ammoniak mit Kohlensäure verbunden in der Mutterlauge.

2. Etwa 4,6 Proc. Ammoniak in Form von Chlorammonium in der Mutterlauge.

3. Etwa 0,5 Proc. Ammoniak findet sich in den Ausströmungsgasen der Colonne.

Das unter 1 angeführte Ammoniak bleibt in der Lauge und geht mit derselben in die Destillation; der am feuchten Bicarbonate anhaftende Theil ist so gering, daß er unberücksichtigt bleiben kann.

Das unter 2 angeführte, in der Mutterlauge als Chlorammonium enthaltene Ammoniak geht zum größten Theil in die Destillation, ein kleiner Theil haftet an dem feuchten Bicarbonate und bewirkt neben unzersetztem Chlornatrium, daß die calcinirte Soda statt volle 100° nur 97 bis 99° zeigt (entsprechend 0,046 bis 0,138 Proc. Ammoniak); hierfür wird 0,08 Proc. Ammoniak gesetzt, das sich in den aus dem Calcinirapparate abgesaugten Gasen vorfindet; es wird von Wasser absorbirt, welches zur Soolenbereitung dient.

Das unter 3 angeführte Ammoniak wird von den Ausströmungsgasen der Colonne in einen Waschapparat transportirt, wo etwa 0,3 Proc. Ammoniak von Soole aufgenommen wurden, welche unmittelbar darauf behufs Bildung von Fällflüssigkeit in den Ammoniakabsorber gelangt; die unabsorbirten 0,2 Proc. Ammoniak gehen mit den Ausströmungsgasen in einen zweiten Waschapparat, wo etwa 0,17 Proc. von Wasser aufgenommen wird, welches zur Soolenbereitung dient, und welches gemeinschaftlich mit dem unter 2 angeführten Ammoniak des Calcinirapparates die Reinigung der Soole von Gyps bewirkt, bezw. in der frischen Soole in Form von Carbonat gelöst bleibt. Der Rest von etwa 0,03 Proc. wird in einem Säurebehälter zurückgehalten. (Im Originale ist dies durch ein Schema noch näher illustrirt; doch sind darin keine neuen quantitativen Angaben enthalten.)

Zur Ermittelung der für eine tägliche Erzeugung von zehn Tonnen calcinirter Soda erforderlichen Laugenmengen macht Faßbender folgende Annahmen:

1. Der Betriebsverlust an Soda beträgt in der Filtration durch Verstäuben u. s. w. 10 Proc. des Verkaufsquantums.

2. Leitet man wasserfreies Ammoniak in Soole, bis die gebildete Lauge 7 Proc. Ammoniak titrirt, so hat sich das ursprüngliche Volumen der Soole um 9 Proc. vergrößert.

3. Mischt man ammoniakalische Soole mit frischer Soole oder Mutterlauge mit Wasser, so ist das Volumen der Mischung gleich der Summe der Volumina der unvermischten Flüssigkeiten.

4. Bei der Arbeit mit den später beschriebenen Apparaten geben die Gase der Destillation täglich etwa 4 cbm Condensat an den Inhalt des Ammoniakabsorbers ab.

5. Das feuchte Bicarbonat nimmt täglich 5 cbm Wasser in die Calcinirapparate mit.

6. Zu der Filtrirung werden täglich 9 cbm Waschwasser gebraucht.

7. Die frische, gereinigte Soole enthält beim Verlassen der Soolenbereitung im Cubikmeter 307 kg Kochsalz, 890 Liter Wasser, 2,3 kg Ammoniak als Carbonat und 0,57 kg als Sulfat.

8. Nach der Verdünnung durch das Waschwasser der Filtrirung enthält 1 cbm Mutterlauge etwa 850 Liter Wasser.

Zur Fabrikation von 10 Tonnen Verkaufswaare müssen demnach 11 Tonnen Soda in Form von Bicarbonat in der Fällung dargestellt werden, d. h. es müssen sich $\frac{11\,000}{53} \cdot 17 = 3528,3$ kg Ammoniak in Ammoniumchlorid verwandeln.

Da sich in 1 cbm Soole, welche 6 Proc. Ammoniak titrirt, 4,6 Proc. zu Ammoniumchlorid umsetzen, so entsprechen also obige 3528,3 kg einer Laugenmenge von $\frac{3528,3}{46} = 76,7$ cbm Soole von 6 Proc. Ammoniakgehalt $= 60 \cdot 76,7$ Ammoniak . . . . $= 4602$ kg titrirbares NH_3.

Diese 6 Proc. haltende Soole ist durch Vermischen von 7 Proc. haltender Soole mit etwa 11,3 cbm frischer Soole entstanden; letztere enthält im Cubikmeter bereits 2,3 kg Ammoniak als Carbonat = $11,3 \cdot 2,3 = 26$ kg Ammoniak . . . . = 26 „

Also muß die siebenprocentige Soole an Ammoniak enthalten 4576 kg.

Dies entspricht $\frac{4576}{70} = 65,4$ cbm 7 proc. Soole,
hierzu 11,3 „ frische Soole,
giebt in Summe 76,7 cbm 6 proc. Soole.

Die 65,4 cbm 7 proc. Soole bilden sich aus:

1. 56,3 cbm frischer Soole mit einem Salzgehalte $= 56,3 \cdot 307$ . . . . $= 17\,284,1$ kg
2. 5,1 „ Volumvermehrung = 9 Proc.
3. 4,0 „ Condensat durch die Gase der Destillation

Summa 65,4 cbm à $\frac{17\,284,1}{65,4} = 264,2$ kg Kochsalz,
hierzu 11,3 „ frische Soole mit $307 \times 11,3$ kg Kochsalz = 3 469,1 „
giebt 76,7 cbm 6 proc. Soole mit einem totalen Salzgehalt = 20 753,2 kg.

1 cbm 6 proc. Soole hat $\frac{20\,753,2}{76,6} = 270,6$ kg Kochsalz.

Für 10 Tonnen Soda benöthigt man 20 753,2 kg 100 proc. Kochsalz oder bei 99 proc. Steinsalz 209,6 hkg oder rund 210 hkg Steinsalz von 99 Proc.[1]).

An frischer Soole werden täglich gebraucht:

1. für die 7 proc. Soole aus dem Ammoniakabsorber	56,3 cbm
2. zum Vorschlagen in die Fällcolonnen	11,3 „
Summa frische Soole in Cubikmeter =	67,6 cbm.

67,6 cbm frische Soole enthalten 890 × 67,62 = . .	60 164 Liter Wasser,
hierzu kommen an Condensat	4 000 „ „
ferner an Waschwasser der Filtrirung	9 000 „ „
	73 164 „ „
es kommt in Abzug für das feuchte Bicarbonat	5 000 „ „
also sind in der Mutterlauge	68 164 Liter Wasser.

In 1 cbm Mutterlauge sind 850 Liter Wasser, die 68 164 Liter entsprechen also $\frac{68\,164}{850}$ = 80,2 cbm oder rund 81 cbm Mutterlauge.

Der Ammoniakgehalt dieser Mutterlauge beträgt an:

Ammoniak als Sulfat (0,05 + 0,03) · 76,7 · 10 . . . =	61,36 kg,
Ammoniak als Bicarbonat 0,9 · 76,7 · 10 . . . . =	690,3 „
Ammoniak als Chlorid 4,52 · 76,7 · 10 . . . . =	3466,84 „
	4218,50 kg.

Die Betriebsanalysen bei der Kohlensäurefällung werden ganz wie bei der ammoniakalischen Salzsoole ausgeführt, soweit es sich auf das Ammoniak bezieht; man vergleiche also S. 32. Im vorliegenden Falle wird natürlich die Menge des „freien“, d. h. des durch Kochen austreibbaren Ammoniaks viel weniger als die des an Salzsäure (ein wenig auch an Schwefelsäure) gebundenen betragen. Man begnügt sich auch hier oft mit einer Titrirung des „freien“ Ammoniaks mittelst Normalsäure und Methylorange.

Die Behandlung mit Kohlensäure wird in der Praxis nie bis zur völligen Sättigung damit getrieben, weil die Aufnahme der letzten Antheile äußerst langsam von Statten gehen würde. Allerdings spart man bei möglichst vollständiger Sättigung mit Kohlensäure an Salz, da die Umwandlung dann vollständiger ist, braucht aber dann bedeutend mehr Zeit, d. h. Raum, Anlagecapital und Maschinenkraft für die Kohlensäure. Nach Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 492) kann man aufhören, wenn noch 15 g freies NH_3 im Liter übrig ist (bestimmt durch Titriren des Filtrates mit Säure und Berechnung der ganzen Alkalinität als freies NH_3); man kann bis 3 g NH_3 herabgehen, aber die Anlage leistet dann eben nicht so viel.

Schüchtermann und Kocke (Deutsch. Pat. Nr. 21 590) wollen zur Vollendung der Zersetzung, wenn kein Bicarbonat mehr ausfallen will, die davon

[1]) Durch längeres Blasen in den Fällcolonnen und höheren Ammoniakgehalt der Soole läßt sich der Salzverbrauch noch erheblich vermindern, wofür sich dann der Bedarf der anderen Rohmaterialien erhöht.

getrennte Lauge wiederholt mit Aetznatron oder Ammoniak verſetzen und wieder Kohlenſäure durchleiten. (Dies wird ſich gewiß nicht bezahlt machen.)

Ueber die Ausnutzung der Kohlenſäure in den Solvay-Thürmen haben wir ſchon S. 51 geſprochen. Bei anderen Apparaten wird oft behauptet, daß die Ausnutzung viel größer ſei und beinahe vollſtändig geſchehe; wie weit dies begründet iſt, kann ich nicht ſagen. Juriſch (Chem. Ind. 1890, S. 46) macht auf einen häufig begangenen Irrthum in der Berechnung des Ausnutzungsgrades von Gaſen aufmerkſam, und giebt eine Formel dafür an.

Verzijl erhielt am 19. November 1875 ein franzöſiſches, am 30. December 1876 ein belgiſches Patent darauf, die Kohlenſäure auf drei Atmoſphären zu comprimiren, und die Carboniſirungsapparate unter Druck zu betreiben, wodurch die Umwandlung der ammoniakaliſchen Kochſalzlöſung in Bicarbonat ungemein befördert wird, da die Kohlenſäure unter Druck in viel größerer Menge aufgelöſt wird. Man wendet mehrere Apparate hinter einander an, in denen die anfangs nicht abſorbirte Kohlenſäure ſyſtematiſch ausgenutzt wird. Das Verfahren wurde, nach einem Briefe des Erfinders vom 23. October 1881, damals noch in ziemlich kleinem Maßſtabe ausgeübt, hatte ſich aber als durchaus brauchbar gezeigt. Das Kohlenſäuregas enthielt 22 bis 25 Proc. CO_2 beim Eintritt, und beim Austritt nur noch Spuren bis höchſtens 1 Proc. CO_2; dabei nahm es von 2000 kg Ammoniak nur 25 kg mit. Ich habe ſeitdem nichts mehr von dieſem Verfahren gehört.

Auf die in den Carboniſatoren innezuhaltende Temperatur iſt ſchon an mehreren Stellen hingewieſen worden (S. 13, 33, 45, 51, 52, 60, 64). Es ſei deshalb hier nur bemerkt, daß bei allen derartigen Apparaten die Temperatur während der Hauptreaction nicht unter 30° (Manche geben ſogar 40° an) ſinken ſoll, damit die Fällung des Natriumbicarbonats nicht in ſchlammiger, ſchlecht filtrirbarer, ſondern in grobkryſtalliniſcher Form erfolgt. Dagegen darf ſpäter, wo die Hauptfällung beendigt iſt, die Abkühlung eine ſtärkere ſein, um mehr Bicarbonat auszuſcheiden. Dies läßt ſich bei Batterieapparaten leichter als früher in den außen berieſelten Solvay-Thürmen erreichen, bei letzteren jedoch jetzt ebenfalls, ſeit Einführung der Cogswell'ſchen inneren Kühlung. Unter keinen Umſtänden darf jedoch die Kühlung ſo weit gehen, daß Salmiak auskryſtalliſiren kann, was unter 10° leicht eintreten wird.

Waſchen der Austrittsgaſe. Es iſt ganz ſelbſtverſtändlich, daß man das aus den Carboniſirungsapparaten aller Arten austretende, aus überſchüſſiger Kohlenſäure und hauptſächlich aus Stickſtoff beſtehende Gas nicht frei an die Atmoſphäre treten läßt, ſondern es durch Waſchvorrichtungen ſeines Ammoniaks beraubt (vergl. z. B. S. 52, 56, 64). Das Waſchen geſchieht durch kleine Kokſthürme, oder durch Colonnenapparate (vergl. S. 43), über die friſche Salzſoole hinunterläuft; dieſe ſchwach ammoniakaliſche Soole kann dadurch verſtärkt werden, daß man zwei ſolcher Thürme anwendet und die friſche Soole abwechſelnd in dem einen und dann in dem andern herunterlaufen läßt, während dann der erſte die ſchon etwas ammoniakhaltige Soole des zweiten empfängt. Zuweilen läßt man hierauf noch eine mit reinem Waſſer geſpeiſte Waſchvorrichtung folgen.

Den Schluß macht man am besten durch einen kleinen Koksthurm oder anderen Waschapparat, in dem die letzten Spuren des Ammoniaks durch verdünnte Schwefelsäure (vergl. z. B. Faßbender, S. 65) zurückgehalten werden; doch soll dieser eigentlich gar nichts zu thun übrig bleiben, wenn die vorherige Waschung mit Soole in richtiger Weise ausgeführt war.

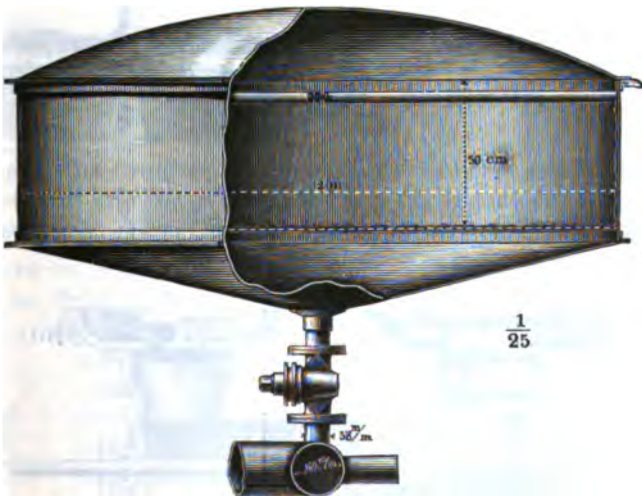
Fünftes Capitel.

Filtriren, Trocknen, Calciniren.

I. Filtriren des Bicarbonats von der Salmiaklauge.

Bei Solvay wurde früher alle halbe Stunden ein gewisser Theil des Inhaltes der Absorptionsthürme abgezogen und die breiförmige Mischung in eine Lösung von Salmiak mit wenig kohlensaurem Ammoniak und überschüssigem Kochsalze einerseits, in festes Natriumbicarbonat andererseits getrennt. Hierzu zieht Solvay

Fig. 37.



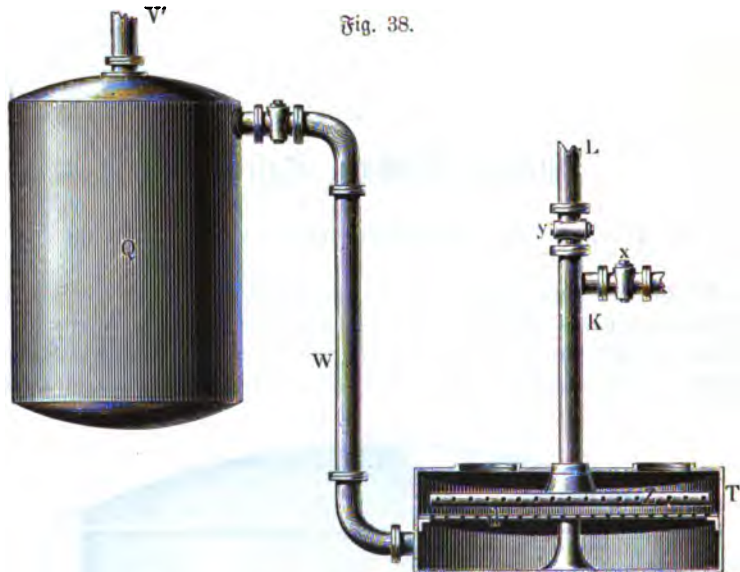
Vacuumfilter vor, bestehend aus eisernen Cylindern von etwa 3 m Durchmesser und $1^1/_2$ m Höhe, in welchen auf einem Roste das eigentliche Filtrirmaterial liegt, nämlich Leinen- oder Wollenzeug, bedeckt von einem Drahtgewebe oder einer fein gelochten Metallplatte. Unterhalb dieses Siebes wird durch eine Luftpumpe ein Vacuum erzeugt, wodurch in kürzester Zeit die Mutterlauge abgesaugt wird; darauf spritzt man mittelst einer Brause Wasser möglichst gleichförmig auf das kleinkörnig krystallisirte Bicarbonat und setzt dies so lange fort, bis das Salz fast

oder gar nicht mehr nach Ammoniak riecht. Das Wasser soll nach Solvay's engl. Pat. Nr. 1904, 1876, S. 13 erwärmt werden, um die mit niedergefallenen Salmiakkrystalle sicherer aufzulösen.

Fig. 37 (a. v. S.) zeigt ein solches Vacuumfilter.

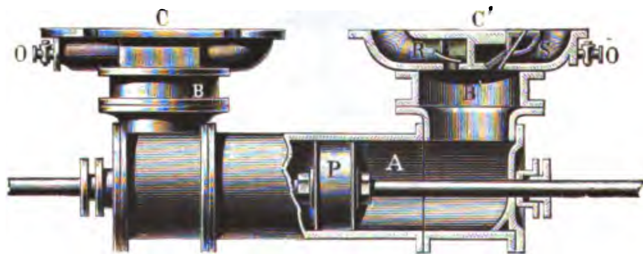
Fig. 38 zeigt die Art, wie das Vacuumfilter mit dem Fällthurme verbunden ist. Das Filter besteht aus dem Cylinder *T*, mit der durchlöcherten

Fig. 38.



und die Filtrirschicht tragenden Scheidewand *d*. Der Brei von Krystallen und Mutterlauge kommt durch *K* aus dem Fällthurme *A* und wird durch das Drehkreuz *Z* gleichmäßig über der Filtrirschicht vertheilt. Wenn genug davon ein-

Fig. 39.



geführt worden ist, schließt man den Hahn *x* und führt durch den Hahn *y* Waschwasser ein. Das Vacuum wird durch das Gefäß *Q* hervorgebracht, in welches die Flüssigkeit durch das Rohr *W* eintritt. (Vergl. Engl. Pat. Nr. 999, 1876.)

Die Vacuumfilter werden aus Gußeisen hergestellt, theils um dem äußeren Luftdrucke gegenüber größere Steifigkeit als durch schmiedeiserne Gefäße zu erhalten, theils weil das Gußeisen dem Angriffe der Salmiaklauge besser widersteht. So

lange die Lauge alkalisch ist, wird sie Eisen kaum angreifen können, aber nach dem Auswaschen des Alkalis wird, besonders bei Luftzutritt, ein Angriff auf Schmiedeisen leicht eintreten. Auch der Rost, auf dem das Filtrirtuch liegt, wird aus starken gußeisernen Segmenten hergestellt, welche am Rande und in der Mitte auf Trägern aufruhen.

Zur Hervorbringung des Vacuums bedient sich Solvay einer Pumpe mit „Wasserkolben", Fig. 39. Eine solche arbeitet nicht nur ohne alle schädlichen Räume, sondern ist im vorliegenden Falle auch namentlich dadurch im Vortheile, daß die ausgesaugten Gase vor dem Ausstoßen in die äußere Luft gewaschen werden. Der Kolben *P* bewegt sich in dem Stiefel *A*; *B* und *B'* sind die Wasserkolben, *C* und *C'* die Deckel, *R* Druckventile, *S* Saugventile, *O* ein kleiner

Fig. 40.

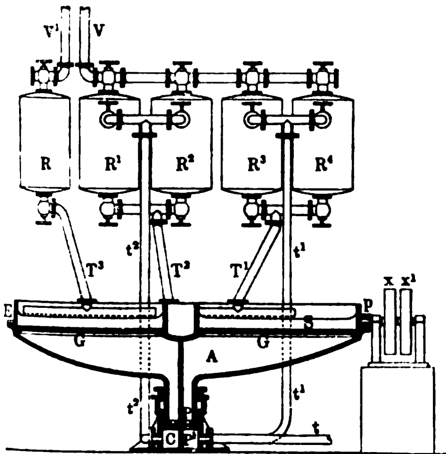
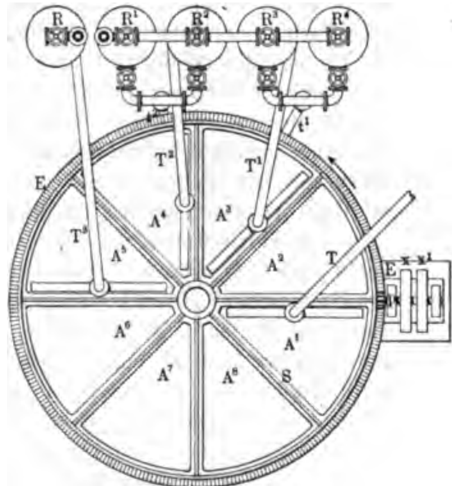
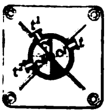


Fig. 41.



Hahn, durch den man Flüssigkeit in den Cylinder einlassen kann. Diese Pumpe evacuirt das Gefäß *Q* (Fig. 38) vermittelst des Rohres *V'*, und saugt dadurch die Flüssigkeit durch das Rohr *W* unter dem Boden *d* des Filters weg. Aus dem Behälter *Q* geht sie dann in die Ammoniakdestillirapparate. Man benutzt abwechselnd zwei oder mehr solcher Behälter, die man direct unter dem Filter anbringen kann. Die Luftpumpe kann auch zum Heben der Flüssigkeit dienen. Man kann den Niederschlag auf dem Filter selbst trocknen, indem man einen trockenen Luftstrom hindurchstreichen läßt.

Fig. 42.



Ein sehr sinnreiches, aber etwas complicirtes Filter ist in dem Solvay'schen Patente Nr. 1904, 1876, beschrieben und in Fig. 40 bis 42 abgebildet[1]). Es besteht aus einem Cylinder mit parabolischem Boden *A*, durch Scheidewände in acht Sectoren getheilt, deren Deckel sie in ebenso viele Filter A^1 bis A^8 ver-

1) Einige Buchstaben der Figur sind in dem Texte der Beschreibung des Patentes nicht zu finden.

wandeln. Der Boden des Apparates *A* geht in der Mitte in einen Cylinder *DD* über, der in ebenſo viele Abtheilungen, wie die Filter A^1 bis A^8 getheilt iſt und Fortſetzungen derſelben vorſtellt. Im Boden dieſer Anſätze befinden ſich Oeffnungen *CC*, die zu einer in drei Theile getheilten Büchſe *B* (Fig. 42) führen. In dieſer Büchſe wird ſtets ein Vacuum vermittelſt einer Luftpumpe hervorgebracht. Durch Drehen des Apparates bringt man ihre Oeffnungen mit beliebigen der Oeffnungen *CC* in Verbindung und ſtellt dadurch, ganz wie bei dem Clegg'ſchen Wechſelhahn der Gasfabriken, beliebige Wege für die Gaſe und Flüſſigkeiten her, ſo daß man die durch die Filter herabkommende Flüſſigkeit in irgend einen der Behälter *R* bis R^{IV} bringen kann. Zuerſt beſchickt man den ganzen Raum über den Filtern mit Brei und läßt die ablaufende Flüſſigkeit in einen beſonderen Behälter gehen. Wenn eine der Sectorabtheilungen mit Kryſtallen gefüllt iſt, läßt man den Apparat eine Achteldrehung machen, worauf derſelbe Sector eine Waſchflüſſigkeit empfängt, die ſchon mehrmals gedient hat, und die jetzt ablaufende Flüſſigkeit wird durch die neue Stellung des Commutators in ein anderes Reſervoir geführt. So fährt man fort, indem man immer reinere Waſchwäſſer und zuletzt eine Löſung von reinem Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat anwendet; der ausgewaſchene Salzrückſtand wird dann auf mechaniſchem Wege aus dem Sector entfernt. — Dieſer Apparat ſoll in Varangéville gut functioniren; in den von mir beſuchten Fabriken habe ich ihn nicht geſehen.

Der Filtrirapparat von Boulouvard (Franz. Pat. Nr. 114 851, 1876), Fig. 43 u. 44 (Maßſtab 1 : 20), iſt entſchieden ſinnreich conſtruirt und hat ſich in den von Boulouvard erbauten ſüdfranzöſiſchen Fabriken praktiſch gut bewährt. Sein Hauptheil iſt eine hydrauliſche Preſſe, deren Sockel *G* vermittelſt der Säulen *HH* zwei Cylinder *I* und *K* trägt. Der Kolben *A*, der die Filtrirplatte *L* trägt, wird durch Einführung von Waſſer in die Höhlung *B* gehoben oder geſenkt. Die Platte *L* beſitzt ſtrahlenförmige Furchen, welche die filtrirte Flüſſigkeit in der Kreisrinne *a* ſammeln, aus der das Rohr *b* nach außen führt. Das Filter beſteht aus einer Eiſenblechplatte, bedeckt mit Filz; die Blechplatte iſt viereckig, iſt aber nur ſo weit durchlöchert, als dem Querſchnitt von *I* entſpricht und iſt in dem Rahmen *c* gefaßt.

Wenn der Kuchen von Bicarbonat gepreßt und gewaſchen iſt, läßt man den Kolben *A* abſteigen, worauf der Rahmen *c* ſich auf den viereckigen Rahmen *M* auflegt, den man auf den acht Führungsrollen *d* aus der Preſſe herausziehen kann. Man nimmt dann den Kuchen ab, bringt das Filter wieder an ſeinen Ort, ſchiebt den Rahmen *M* zurück und läßt den Kolben *A* wieder aufſteigen.

Der als Compreſſor dienende Kolben *C'* iſt durch die vier unbiegſamen Stangen *N* mit dem Kolben *E* verbunden. Mittelſt der Dreiweghähne *e* und *f*, welche gleichzeitig durch den Hebel *m* geſtellt werden, läßt man nach Wunſch Waſſer in einen der Cylinder *F* oder *D* einſteigen. Im erſteren Falle hebt das durch die Röhren *p* und *r* eintretende Druckwaſſer den Kolben *E*. Der durch die Stangen *N* mitgehobene Kolben *C* bewirkt beim Aufſteigen eine Luftverdünnung; daher wird die zu filtrirende Flüſſigkeit durch das Rohr *t* beim Oeffnen des Ventils *t'* angeſaugt. Wenn der Kolben *E* bis an die obere Grenze ſeines Spielraumes gelangt iſt, ſo ſtößt die Scheibe *u* gegen den Hebel *v*, welcher den Drei-

weghahn l so dreht, daß die Verbindung zwischen den Röhren p und r geschlossen und diejenige zwischen p und o geöffnet wird; aber da der Hahn f noch geschlossen ist, so wird die Bewegung sofort aufgehoben. Jetzt dreht der Arbeiter die Kurbel g und stellt dadurch die Verbindung zwischen Rohr s und Cylinder D, sowie zwischen dem Cylinder F und dem Auslaßrohre r' her. Der Kolben C senkt sich und treibt die Flüssigkeit durch das Filter. Wenn die Kolben am unteren Ende ihres Laufes angekommen sind, stößt die Scheibe x an den Hebel v, welcher das Ventil l so stellt, daß die Verbindung zwischen den Röhren p und s unterbrochen ist. Die Bewegung hört auf, und während der Kolben C' in seiner Stellung bleibt, schreitet man zum Auswaschen des Bicarbonatkuchens mit reiner Sodalösung. Diese An-

Fig. 43.

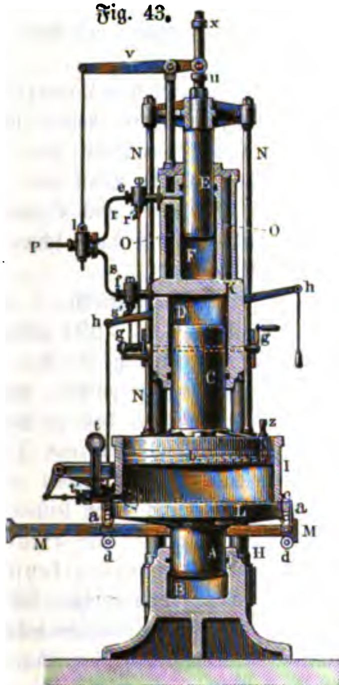
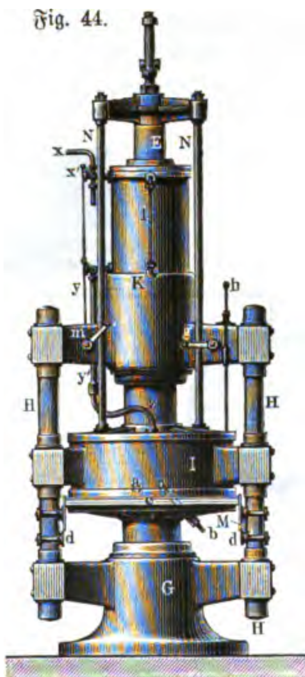


Fig. 44.



ordnung sichert selbstthätig vollständige Regelmäßigkeit in der Arbeit und beugt den durch Unachtsamkeit der Arbeiter entstehenden Unannehmlichkeiten vor.

Die Waschlauge gelangt durch das Rohr x und den Dreiweghahn x' in den ringförmigen Raum O. Ein Wasserstandszeiger l gestattet, die zu verwendende Menge genau abzumessen. Hierauf öffnet der Arbeiter mittelst der Kurbel m die beiden Hähne x und y. Comprimirte Luft tritt aus einem Vorrathsbehälter in den Raum O und treibt die Waschlauge durch den Hahn y in das Rohr y', das mit dem Stutzen z durch ein starkwandiges Kautschukrohr verbunden ist. z paßt auf ein in die Bodenplatte des Kolbens C' gebohrtes Loch. Die Unterseite dieser Platte ist mit strahlenförmigen Furchen versehen und ist mit einer Blechplatte und einem Filtrirtuche bedeckt. Die durch die Druckluft eingepreßte Waschlauge

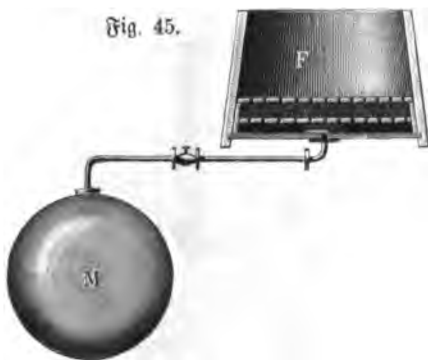
tritt durch *z* ein, vertheilt sich durch die Furchen und durchdringt den Bicarbonatkuchen, um dann durch den Stutzen *b* auszutreten. Man kann auf diesem Wege den Kuchen vor seiner Entfernung aus der Presse ein oder mehrere Male auswaschen.

Mit einer Presse von der gezeichneten Größe kann man in der Stunde drei Bicarbonatkuchen im Gewichte von je 40 kg erhalten. Ein Mann bedient zwei Pressen auf einmal. Das Bicarbonat verliert beim Calciniren 50 Proc. an Gewicht; die Production ist also 120 kg Soda pro Mann und Stunde.

Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 492) zieht als Filtrirmaterial dem gewöhnlichen Filtrirtuche eine zwischen zwei Siebböden lagernde, mit grobem, weißem Sande bedeckte Kalksteinschicht vor. Eines seiner (jedenfalls nur für kleineren Betrieb tauglichen) hölzernen Filter ist in Fig. 45 bei *F* in Verbindung mit dem Druckkessel *M*, der für mehrere Filter dient, gezeigt.

In anderen Fabriken werden zum Filtriren des Bicarbonats Centrifugen oder aber Filterpressen angewendet. Namentlich die letzteren haben sich sehr gut bewährt, während die ersteren zu viel bewegende Kraft und Arbeit erfordern und weil auch Verunreinigung und Verluste dabei schwerer zu vermeiden sind.

Fig. 45.



Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 259) giebt eine specielle Berechnung für die Daten der Vacuum-Filterpumpe, aus der nur angeführt sei, daß sie für eine Tagesproduction von zehn Tonnen Soda eine effective Arbeit an der Welle von fünf Pferden leisten muß.

Für alle Filtervorrichtungen gelten folgende Regeln. Das Bicarbonat läßt sich nur dann gut filtriren und auswaschen, wenn es in körnig-krystallinischer Form vorhanden ist. Wenn es dagegen in ganz feinpulveriger, schlammiger Form ausgeschieden ist, so verursacht es die größten Unannehmlichkeiten. In dieser Form tritt es regelmäßig auf, wenn die Temperatur bei seiner Abscheidung zu niedrig war. Hierüber ist das Nöthige schon S. 68 gesagt worden.

Das nach dem Absaugen, Ausschleudern oder Auspressen zurückbleibende Bicarbonat enthält natürlich immer noch Mutterlauge, von der man es durch systematisches Auswaschen möglichst befreien muß, wie es bei mehreren der oben erwähnten Apparate schon beschrieben ist. Dabei soll auch namentlich das in Form von Chlorammonium oder Ammoniumcarbonat vorhandene Ammoniak möglichst in Lösung gebracht werden, was freilich nie vollständig gelingt, da man sonst unverhältnißmäßig viel Natriumbicarbonat mit auflösen müßte, welches bei der Wiedergewinnung des Ammoniaks in Chlornatrium übergeht und somit verloren ist. Namentlich ist es auch schwierig, die schon gebildeten Salmiakkrystalle wieder aufzulösen. Um dies zu befördern, schlug Solvay vor (S. 69), das

Bicarbonat mit der Waschflüssigkeit zu erwärmen, was entweder schon unten im Absorptionsthurme durch eine Heizschlange oder aber außerhalb desselben in einem besonderen Apparate geschehen soll. (Dies wird wohl kaum ausgeführt.)

Es ist natürlich unmöglich zu vermeiden, daß beim Auswaschen eine gewisse Menge des gefällten Natriumbicarbonats wieder in Lösung geht; dieses ist vollkommen verloren, da es sich beim Erhitzen der Mutterlauge mit Chlorammonium zu Kochsalz und Ammoniumbicarbonat umsetzt. Der Verlust durch das Auswaschen wird selten unter 10 Proc., häufig aber mehr betragen. Schreib (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 489) schlägt vor, ihn dadurch zu vermeiden, daß man statt Wasser mit Mineralöl auswäscht, das die Mutterlauge einfach verdrängt; freilich dürfe dann im Bicarbonat kein Salmiak oder Kochsalz in fester Form zurückbleiben, während Ammoniumbicarbonat nicht stört, da es beim Trocknen und Calciniren des Natriumbicarbonats durch Waschen des Gases wieder gewonnen wird, wobei auch das anhängende Mineralöl wieder erhalten werde. (Dieser Vorschlag ist wohl kaum zur praktischen Ausführung gekommen. Es ist doch recht fraglich, ob nicht der Verlust an Mineralöl dabei viel zu groß, und ob die Soda von genügend guter Qualität ausfallen würde.)

Zur chemischen Untersuchung des rohen Bicarbonats bestimmt man darin zunächst dessen alkalimetrischen Titer, sodann den Gehalt an Kohlensäure nach den in Bd. II, S. 101 u. 541 angegebenen Methoden; ferner seinen Gehalt an Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Auffangen in Normalsalzsäure und eventuell denjenigen an Chlorid nach Neutralisation mit Salpetersäure durch Titriren mit Silbernitrat (S. 32). Die Feuchtigkeit ergiebt sich aus der Differenz, kann aber auch etwas directer bestimmt werden, wenn man den Glühverlust bestimmt und davon die Bicarbonat-Kohlensäure, sowie das Ammoniak (als Carbonat berechnet) abzieht.

II. Trocknen und Calciniren des Bicarbonats.

Nur ein kleiner Theil des Natriumbicarbonats wird als solches in den Handel gebracht, zu welchem Zwecke die rohe aus den Filtern kommende Waare einer später zu erläuternden Behandlung unterworfen werden muß (Cap. 9). Das meiste wird in calcinirte Soda, neuerdings auch in Krystallsoda oder kaustische Soda umgewandelt.

Die Aufgabe, das Bicarbonat in Monocarbonat zu verwandeln und dabei die entweichende Kohlensäure und das Ammoniak zu gewinnen, ist anscheinend eine sehr einfache, hat aber in der Wirklichkeit ziemlich große Schwierigkeiten zu überwinden, wie schon aus den vielen Patenten hervorgeht, welche Solvay und Andere für diese Operation genommen haben. Im Folgenden sind einige der dafür angewendeten Systeme beschrieben, zunächst die von Solvay patentirten.

In einem verticalen Cylinder *G G*, welcher durch Fig. 46 (a. f. S.) im Verticalschnitt, durch Fig. 47 im Horizontalschnitt dargestellt ist, befinden sich in passender Entfernung über einander eine Anzahl runder Platten *H* mit Oeffnungen am Umfange und in der Mitte. Eine verticale Welle *I* geht durch den Deckel und

Fig. 46.

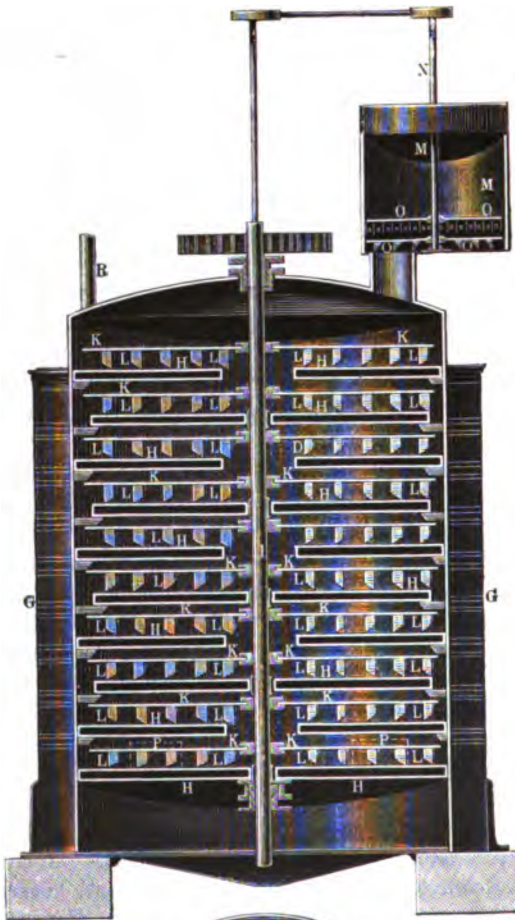


Fig. 47.



Boden des Cylinders und trägt Arme *KK* mit Schabmessern *LL*, welche die auf den Platten liegende Masse abwechselnd nach der Peripherie der einen und der Mitte der folgenden Platte fortschieben, so daß sie allmälig von der Mitte der obersten Platte bis auf den Boden des Cylinders gelangt. Die Platten selbst sind hohl und werden durch Einlassen von Dampf oder heißen Gasen irgend welcher Abstammung erhitzt. Das Bicarbonat wird mittelst eines Kastens *M* aufgegeben, dessen Arme *O* sich vermittelst der Welle *N* langsam bewegen; er wird immer angefüllt erhalten, damit die Kohlensäure nicht entweicht. Die getrocknete Masse kommt am Boden des Cylinders *G* im fein gemahlenen Zustande zum Verpacken fertig heraus. Die beim Trocknen ausgetriebenen Gase treten durch ein Rohr *R* im Deckel heraus. Wenn man keine hohlen Platten anwenden will, so kann auch das heiße Gas direct durch den Cylinder geleitet werden. (Wie man sieht, ist dieser Apparat dem Mac Dongall'schen Pyritofen, welcher Bd. I, S. 239 beschrieben worden ist, völlig analog in der Construction. Er soll nicht sehr gut arbeiten.)

Ein anderer Trockenapparat für Soda ist in den Figuren 48 und 49 dargestellt; es ist ein eiserner Kessel *A*, verschlossen mit einem Deckel, durch welchen in einer Stopfbüchse eine verticale Welle *B* geht. Letztere trägt unten Arme *C* mit Schabmessern *D*, durch welche das eingeführte Bicarbonat umgerührt wird, während der Kessel durch ein darunter befindliches Feuer bis zur gehörigen Temperatur erhitzt wird. Eine neuere Construction der Schaber ist in den Figuren 50 und 51 dargestellt. *C* ist der Schaber selbst, welcher ein gewisses Spiel um die rotirende Welle *B* hat; *S* ist die abzukratzende Oberfläche und der Pfeil *F* giebt die Richtung an, in welcher sich die Schaber bewegen.

Nach dem Engl. Pat. Nr. 2143, 1876 will Solvay die Zersetzung des Bicarbonats von der Calcinirung der Soda trennen. Für die erstere benutzt er

Fig. 48.

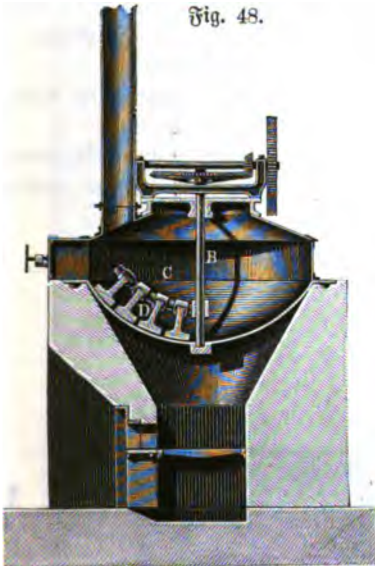


Fig. 49.



Fig. 50.

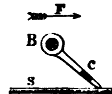
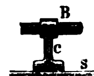


Fig. 51.

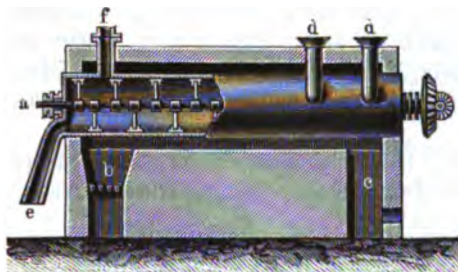


entweder den weiter unten zu beschreibenden Apparat mit Anwendung von Wasserdampf, der sich augenscheinlich nur für die Fälle eignet, bei denen man eine Lösung von Soda zur Fabrikation von Krystallsoda oder Aetznatron darstellen will; oder aber er wendet chemische Mittel zur Entfernung des zweiten Molecüls Kohlensäure an, nämlich Durchleiten von Ammoniakgas oder Tränken mit ammoniakalischer Kochsalzlösung, beides in der Hitze. (Auch dieses Mittel scheint nicht praktisch angewendet zu werden.)

Eine neuere Form der Solvay'schen Trockenapparate zeigt Fig. 52 (a. f. S.) (Pat. von 1879). Ein horizontaler, gußeiserner Cylinder mit Rührwelle *a* wird durch das in *b* brennende Feuer ringsum erhitzt; *c* ist der Abzugscanal für die Rauchgase. Das feuchte Bicarbonat wird durch die seitlichen Speisetrichter *d, d* eingeführt, die stets damit gefüllt bleiben, um das Entweichen von Gasen an dieser Stelle zu verhüten. Die calcinirte Masse wird durch das beinahe auf den Boden

reichende Rohr *e* herausgestoßen; durch *f* entweicht Wasserdampf, Ammoniak und Kohlensäure. Die an der Welle *a* sitzenden Schaber bewegen das Salz nach dem Feuerungsende hin und hindern es daran, an der Cylinderwand anzubacken. Die durch *f* entweichenden Dämpfe und Gase werden abgekühlt, wodurch der Wasserdampf und das meiste Ammoniak (als Bicarbonat) condensirt werden; die übrig bleibende Kohlensäure (mit ein wenig Ammoniak) wird weggepumpt und in den Fällungsapparat an einer Stelle eingepumpt, wo die Umwandlung des Ammoniaks in normales Carbonat schon vorgegangen ist und Bicarbonat gebildet werden soll.

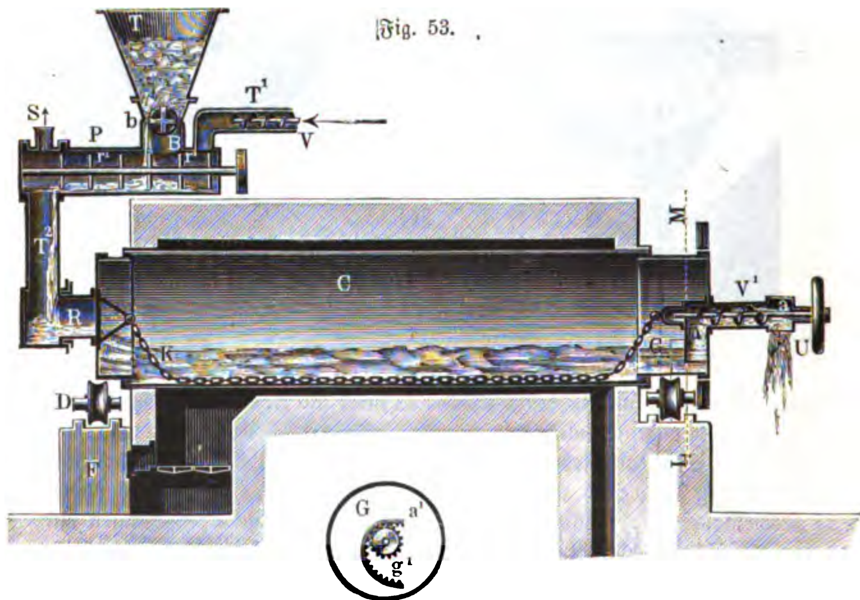
Fig. 52.



Einen ähnlichen Trockenapparat, bestehend aus einer wagerechten Retorte mit Transportschnecke, beschreibt Unger (Deutsch. Pat. Nr. 10392).

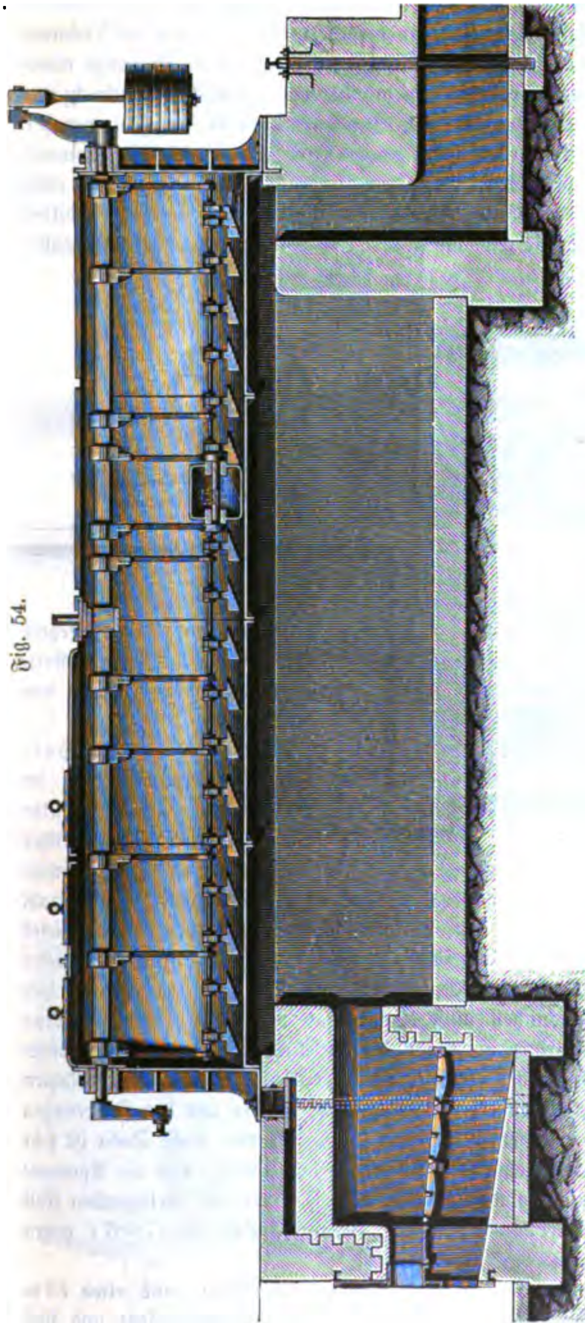
Solvay (Deutsch. Pat. Nr. 16131) will ferner dem feuchten Bicarbonat, um das lästige Ansetzen an die Rührapparate zu hindern, mit etwas trockener

Fig. 53.



Soda mengen. Im Patent Nr. 23190 beschreibt er einen für diese Mischung berechneten mechanischen Zersetzungsapparat, der aber heute kaum mehr praktische Bedeutung hat (vergl. unten).

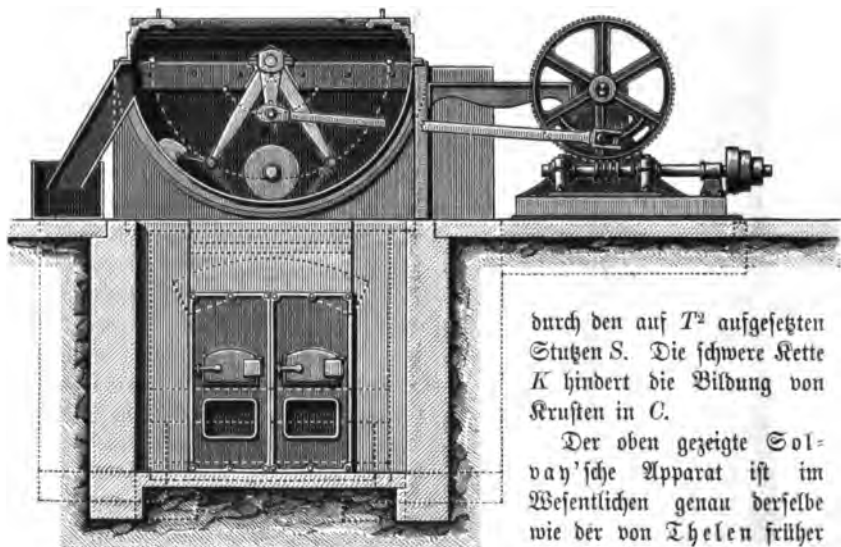
Mond (Engl. Pat. Nr. 716, 1883) wendet wieder eine runde, mit Rührvorrichtung und Deckel versehene Pfanne an.


Fig. 54.

Im Jahre 1887 patentirte Solvay wieder einen neuen Trockenapparat (Deutsch. Pat. Nr. 43919), Fig. 53, der für ein Gemenge von Bicarbonat und trockener Soda (s. o.) bestimmt war. Oberhalb der Feuerung *F* liegt eine guß- oder schmiedeiserne Trommel *C* auf Rollen *D*, auf denen sie rotirt. In dem Beschickungstrichter *T* liegt eine Flügelwelle *b*, welche das feuchte Bicarbonat durch *B* nach *P* schafft und an dieser Stelle kein Gas austreten läßt. Gleichzeitig wird in *P* auch durch T^1 und die endlose Schraube *V* trockene und heiße Soda aus dem Ausziehende des Cylinders geschafft, die durch die Flügelwelle *r*, *r'*. innerhalb *P* mit dem feuchten Bicarbonat gemischt wird. Die Schraube *V* hört etwas vor dem Knie auf, so daß sich dort Soda anhäuft und einen gasdichten Verschluß bildet. Durch das Fallrohr T^2 und die Büchse *R* gelangt das

Gemisch in die Calcinirtrommel *C*. Aus dieser wird es nach dem Calciniren am anderen Ende durch die Schöpfkelle *G* herausbefördert, die am Boden der Trommel befestigt ist, sich mit dieser im gleichen Sinne dreht, bei jedem Umgange etwas Soda schöpft und beim Emporgehen gegen die Welle *a* wirft, deren Brechzähne *a'* zusammen mit den Zähnen *g'* auf der Innenseite von *G* die Klumpen zermahlen. Die Schraube *V'* dreht sich im umgekehrten Sinne wie die Trommel, und schiebt die ausgeschöpfte Soda nach dem Ausfallrohre *U*. Auch *V'* endet etwas vor der Mündung von *U*, so daß sich hier wieder ein Sodapfropfen bildet, der den Ofen an dieser Stelle gasdicht hält. Die Dämpfe und Gase entweichen

Fig. 55.



durch den auf T^2 aufgesetzten Stutzen *S*. Die schwere Kette *K* hindert die Bildung von Krusten in *C*.

Der oben gezeigte Solvay'sche Apparat ist im Wesentlichen genau derselbe wie der von Thelen früher für Leblanc-Soda patentirte Trockenapparat (Bd. II, S. 569), der auch in der That von der Mehrzahl der Ammoniaksodafabriken (auch den Solvay'schen) ohne weiteres für dieses erste Stadium der Fabrikation eingeführt worden ist; nur muß er für diesen Fall oben durch einen Deckel mit Abzugsrohr geschlossen sein, da man ja hier die entweichenden Gase ausnutzen muß (Engl. Pat. Nr. 4747, 1879). Man kann in den Thelen-Apparaten die Arbeit bis zur Austreibung aller Bicarbonat-Kohlensäure treiben und dadurch fertige Soda erzielen, die gar kein Mahlen braucht und wegen der Abwesenheit von Flugstaub, wie er aus den Feuerungen der offenen Calciniröfen entsteht, sehr schön weiß ist; aber diese Soda ist sehr locker, was die später zu erwähnenden Nachtheile herbeiführt, und die Apparate leiden auch sehr, wenn man so weit geht (s. u.). Die für den vorliegenden Fall angewendete Form des Thelen-Apparates (Deutsch. Pat. Nr. 7681) zeigen Fig. 54 (a. v. S.) und 55.

Die Thelen-Pfannen haben meist 2 bis 2,5 m Breite und etwa 10 m Länge; sie werden aus Gußeisen in einzelnen Stücken zusammengesetzt und sind

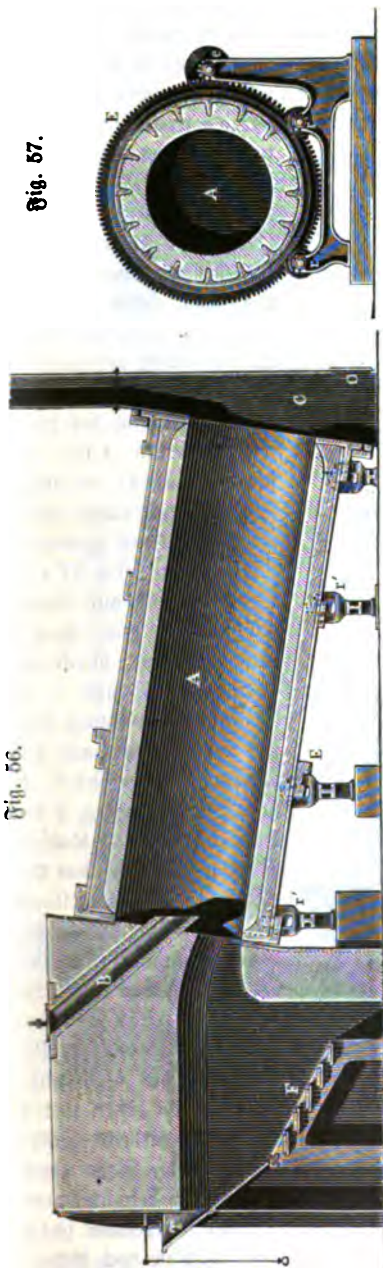


Fig. 57.

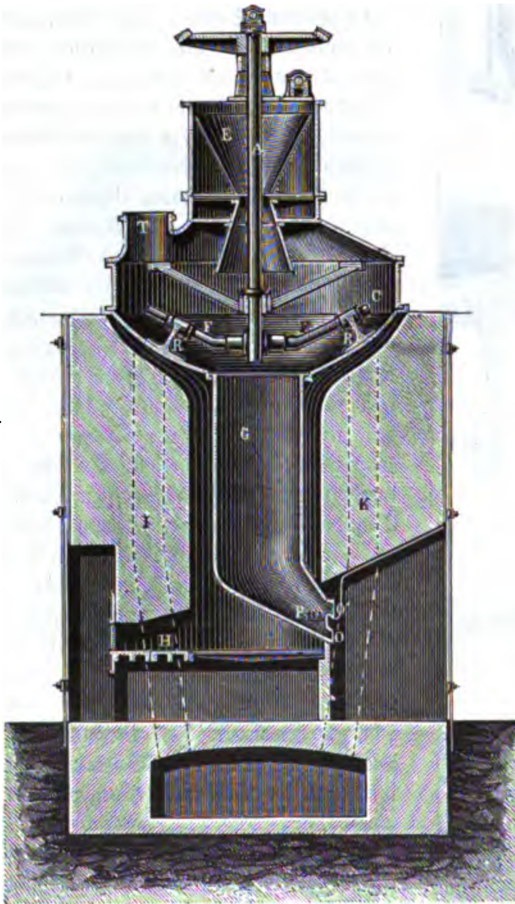
Fig. 56.

oben bedeckt, um die Gase ableiten und benutzen zu können, wie es aus Fig. 54 deutlich ersichtlich ist. Die Heizung erfolgt von außen (bei den Aachener Apparaten mit Halbgasfeuerung und Treppenrost); die Feuerung liegt an der dem Eintritt des feuchten Bicarbonats entgegengesetzten Seite. Das Rührwerk im Innern hat eine oscillirende Bewegung und bewirkt nicht nur, daß die Wandungen der Pfanne frei von Krusten bleiben, sondern bewegt auch die Masse langsam nach dem Feuerende hin, wo sie im trockenen Zustande ausgeworfen wird. Bei genügender Vorsicht im Dichthalten des Deckels und Vermeidung unnöthiger Oeffnung der Mannlöcher kann man hier Kohlensäuregas von 60 bis 80 Proc. CO_2 erhalten, während sonst beim Trocknen des Bicarbonats höchstens 50procentiges, bei den früheren Apparaten, wegen des Einströmens von Luft beim Rühren, nur 25procentiges Gas erhalten wurde. Die Production beträgt je nach Größe der Pfanne und Feuchtigkeitsgehalt des Bicarbonats 7 bis 11 Tonnen Soda in 24 Stunden, mit einem Aufwande von 20 bis 25 Proc. Kohlen. Neuerdings macht man größere Pfannen, die 15 Tonnen Soda liefern, und diese sollen sich sehr gut bewähren. Das Product kann, wenn nicht speciell dichte Soda verlangt wird, sofort nach der Abkühlung verpackt werden.

In den bisher beschriebenen eigentlichen Trockenapparaten wird meist nicht so weit gearbeitet, bis alles $NaHCO_3$ in Na_2CO_3 übergeführt ist, was sehr viel Zeit, Brennmaterial und Verschleiß der Apparate erfordern würde, welche sich durch den kleinen Mehrgewinn an Kohlensäure nicht bezahlt machen. Vielmehr setzt man den Proceß nur so weit fort, bis alles Ammoniak mit Sicher-

heit ausgetrieben ist, bei welchem Punkte ungefähr noch 25 Proc. Bicarbonat unzersetzt sind; die weitere Calcinirung kann dann in einem ungeschlossenen Apparate (Flammofen) vorgenommen werden, was nicht nur weniger Brennmaterial kostet, sondern auch dichtere Soda liefert als die vollständige Umwandlung in Na_2CO_3 in von außen gefeuerten Apparaten. Auch in den Solvay-Fabriken wird allgemein zuerst in Thelen-Apparaten nur bis auf den erwähnten Grad getrocknet, und dann zuweilen das Salz durch Flammöfen (Mactear-Ofen, s. u.) weiter calcinirt.

Fig. 58.



Die im Folgenden beschriebenen Apparate werden wohl selbst in den Solvay-Fabriken kaum oder gar nicht gebraucht.

Zum Calciniren nach der Austreibung des zweiten Moleküls CO_2 beschreibt Solvay in einem seiner Patente einen cylindrischen, etwas geneigten Ofen *A* (Fig. 56 u. 57 a. v. S.), bestehend aus einem Eisenmantel und Ziegelfutter, welcher durch die Zahnräder *E* und *e* in langsame Umdrehung versetzt wird; er ruht auf den Frictionsrollen *r* und *r'*. *F* ist eine Gasfeuerung, *T* der Fülltrichter für die Kohlen, *B* das Füllrohr für das Bicarbonat, *C* Sammelkammer für die calcinirte Soda, *O* Ausräumthür für dieselbe.

In der Fabrik zu Northwich wurde 1878 eine vorgängige Zersetzung des Bicarbonats bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur in einem Muffelofen vorgenommen, auf dessen flacher Sohle eine stehende Welle mit horizontalen Armen und Schabern arbeitete, aber die Operation wurde stets in anderen Muffelöfen vollendet, wo die Soda durch eine Gasfeuerung auf helle Rothgluth gebracht wurde. Hierdurch bekommt man die Soda in viel dichterem Zustande, als wenn sie bei niedriger Temperatur fertig gemacht wird; durch mechanisches Einstampfen in die Fässer wird sie noch dichter, aber doch nie ganz so dicht wie die calcinirte Soda des Leblanc'schen Verfahrens.

Später hat Solvay (Deutsch. Pat. Nr. 1286 vom 1. Dec. 1877) folgendes Verfahren patentirt, um Soda für Schmelzoperationen in dichterer Form darzustellen. Das noch feuchte Bicarbonat wird continuirlich oder mit Unterbrechungen in den Trichter *E*, Fig. 58, gebracht und gelangt von da in die Mulde *C*. Hier befindet sich neben Bicarbonat bereits einfach kohlensaures Salz. CO_2, NH_3 und Wasserdampf werden durch das Rohr *T* abgeleitet. Die durch ein Zahnrad bewegte Welle *A* trägt zwei Arme *FF*, auf welchen die Kratzer *R* drehbar aufgesteckt sind; diese verhindern das Ansetzen der Masse an die Mulde. Während die Soda in der Retorte *G* nach unten sinkt, wird sie bis zum Schmelzen erhitzt und kann dann durch eine der Oeffnungen *O* und *O'* abgelassen werden. Fließt sie durch die obere Oeffnung *O'* ab, so setzen sich beigemengte Unreinigkeiten vor der unteren Oeffnung *O* ab und können durch diese entfernt werden. *H* ist der Feuerrost, *I* und *K* sind Rauchabzüge.

Fig. 59.

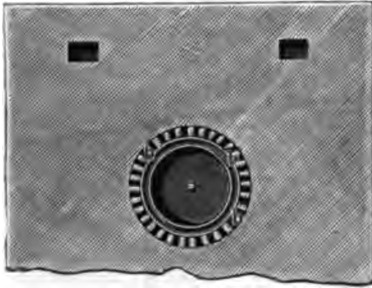
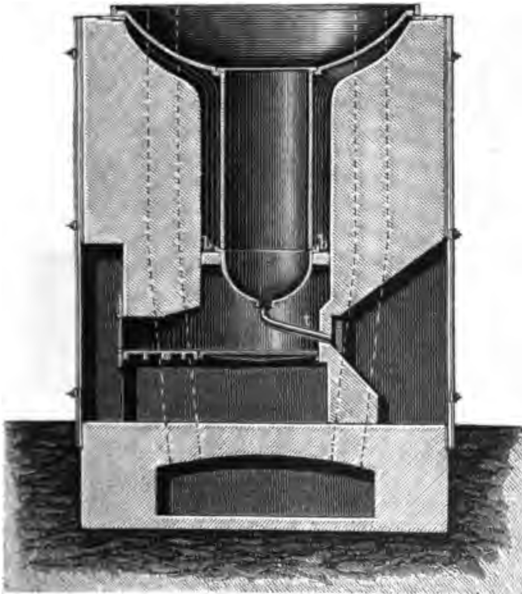


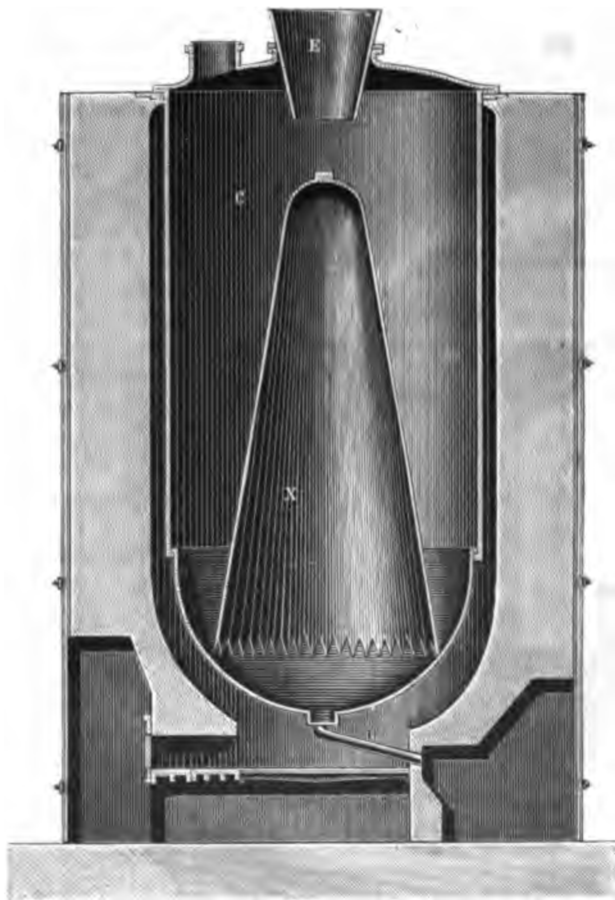
Fig. 60.



Die Figuren 59 u. 60 zeigen eine andere Anordnung des Apparates, bei welcher die Retorte anders gestaltet und mit dem Abzugsrohr *t* für die Soda versehen ist. *bb* sind feuerfeste Ziegel, welche die Flamme vertheilen, um die Temperatur im oberen Theile des Apparates gleichförmiger zu erhalten. Fig. 61 (a. f. S.) zeigt einen Apparat ohne Bewegungsmechanismus. Die Soda oder das Bicarbonat wird durch den Trichter *E* eingeführt, bis das Gefäß *C* angefüllt ist. Die geschmolzene Masse fließt durch *t* ab; NH_3 und CO_2 nebst Wasserdampf entweichen durch *T*. In den Raum *C* kann die Glocke *X* gestellt werden, wodurch die Dicke der zu erhitzenden Sodaschicht vermindert wird. Die Gefäße, in denen die Soda ge-

schmolzen wird, können aus Gußeisen, Schmiedeisen, Stahl oder einem anderen Metalle bestehen und durch einen Ueberzug von Thon oder einen Anstrich mit Boraxlösung gegen die oxydirende Wirkung der Flamme geschützt werden; oder es kann die nicht-oxydirende Flamme eines Siemens-Ofens benutzt werden. Auch kann man den Theil des Apparates, in dem die Soda schmilzt, aus Silber herstellen oder versilbern.

Fig. 61.

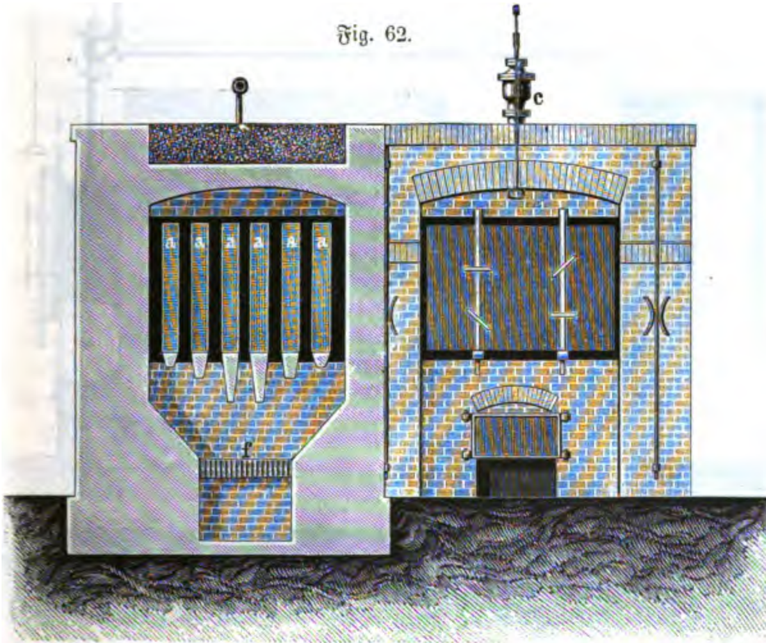


Das einfachste Verfahren, um die ausgeflossene Soda rasch abzukühlen, besteht in dem Aufspritzen von Wasser in so geringer Menge, daß es sofort verdampft und nicht von der Soda aufgenommen wird. Soll diese granulirt werden, so läßt man sie auf eine rotirende Metallplatte fließen und gleichzeitig einen feinen Strahl Wasser in der oben angegebenen geringen Menge.

Um eine Soda zu erzeugen, welche eine geringe Menge Aetznatron enthält, wie es für manche Verwendung derselben gewünscht wird (oder vielmehr, wie es

in Frankreich einmal herkömmlich geworden ist, nachdem die sels caustiques anfangs gewiß nur unabsichtlich kaustisch gemacht worden waren), treibt man einen Dampfstrahl durch die geschmolzene Soda oder auf die Oberfläche derselben. Dabei wird etwas Kohlensäure ausgetrieben und Natriumhydrat erzeugt, was man bis zu ausreichendem Grade fortgehen läßt; in den continuirlichen Apparaten muß auch der Dampfstrahl continuirlich und seine Stärke nach dem gewünschten Grade von Kausticität bemessen sein. Das Dampfrohr ist in Fig. 58 bei *P* gezeichnet; sein Ende ist mit feinen Löchern durchbohrt. Bei Anwendung der Apparate, Fig. 59 oder 60 könnte man besser die Soda zuerst in ein Gefäß

Fig. 62.



leiten, in dem sie flüssig erhalten wird, und dort mit Dampf behandeln. (Alles dieses scheint nur Project zu sein.)

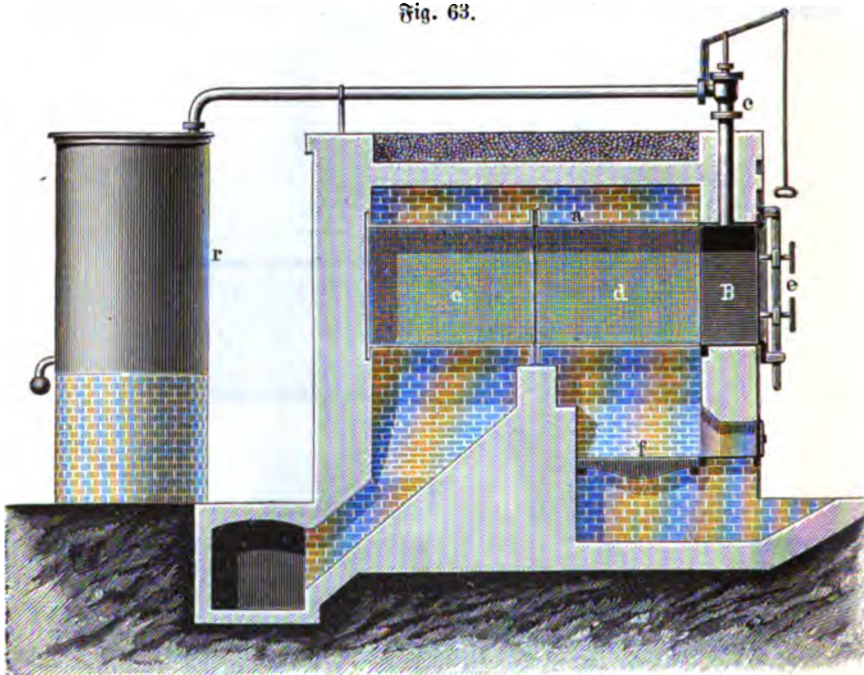
Wenn man schwächergrädige Soda erzeugen will, so soll man sie, nach einem Vorschlage Solvay's, mit Salzsoole durchfeuchten, ehe man sie trocknet; nach einem anderen Vorschlage soll man ihr durch Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend davon incorporiren. (Beides wird für viele Verwendungen der Soda ganz unzulässig sein!)

Boulouvard's Calcinirapparat (Franz. Pat. Nr. 114852 vom 7. Oct. 1876) ist in Fig. 62 und 63 (a. f. S.) im Maßstabe 1 : 30 gezeigt. Es ist eine Gruppe von sechs gußeisernen Retorten *a, a* von rectangulärem Querschnitt, 10 cm breit und 50 cm hoch, mit einem gemeinsamen Kopfe *B*. In jede der Retorten schiebt man zwei Büchsen *c* und *d* aus Eisenblech mit durchlöcherten Wänden. Die Flamme des Feuerherdes *f* umspült die Retorten *a a* ganz und gar; die ent-

weichende Kohlensäure und der Wasserdampf kommen in dem Kopfe *B* an, gehen durch das mit Abschlußventil versehene Rohr *c* ab und gelangen in die bleierne Kühlschlange *r*. Jede der 12 Eisenbüchsen *c*, *d* empfängt eine Ladung von 20 kg Bicarbonat. Die Calcinirung dauert etwa sechs Stunden, worauf man den Deckel *e* öffnet, die Kästen mittelst eines Eisenhakens herauszieht und im Lagerraume ausleert.

Mond (Engl. Pat. Nr. 716, 1883) verwendet zum Calciniren des Bicarbonats zwei Oefen, nämlich einen mechanischen Muffelofen und einen offenen

Fig. 63.



Flammofen. In dem ersteren werden Ammoniak und Kohlensäure ausgetrieben, und in dem zweiten wird die Calcinirung beendigt.

Honigmann (Deutsch. Pat. Nr. 13782; Fischer's Jahresber. 1891, S. 258) will das Bicarbonat durch die vom Kalkofen kommenden heißen Gase calciniren, welche sich dabei mit Kohlensäure anreichern und auch das Ammoniak mitnehmen. (Dieses Verfahren scheint kaum brauchbar, da die Soda dabei durch den Flugstaub aus dem Kalkofen zu sehr verunreinigt werden würde, und der letztere sich nur durch Waschen, also unter Abkühlung des Gases, entfernen läßt.) Fast gleichzeitig patentirte Péchiney etwas Aehnliches (Engl. Pat. Nr. 2099, 1880).

Herberts (Deutsch. Pat. Nr. 32641 und 33625) beschreibt weitere Apparate für diesen Zweck, in denen die Entfernung der Kohlensäure durch methodische Behandlung in fünf terrassenförmig angeordneten Cylindern mit Rührwerk unter Erhitzung durch Feuer oder Dampf erfolgen soll.

Schüchtermann und Kremer (Deutsch. Pat. Nr. 41 349) verwenden eine Batterie von Halbcylindern, die in einer gemeinschaftlichen Einmauerung so hinter einander liegen, daß die darin rotirenden Transportschaufeln die Masse immer aus einem Cylinder in den anderen werfen, wobei gleichzeitig eine Rührvorrichtung wirkt. So gelangt die Masse allmälig von dem Aufgabestutzen nach der Austragerutsche.

Die Société Marcheville, Daguin u. Co. (Deutsch. Pat. Nr. 77 390) beschreibt einen drehbaren, um eine verticale Achse rotirenden Ofen für diesen Zweck.

Bell (Engl. Pat. Nr. 13 708, 1893) will feuchtes Bicarbonat in einer Retorte mit überhitztem Wasserdampf in Monocarbonat und fast reine Kohlensäure zerlegen. (Wenn dieses Verfahren nicht zu viel Kohlen kostete, so wäre es sehr reinlich und gut.)

Rube (Deutsch. Pat. Nr. 13 430; Fischer's Jahresber. 1881, S. 263) beschreibt einen ununterbrochen arbeitenden Calcinirofen mit indirectem Feuer, der in seiner allgemeinen Form dem ersten Solvay'schen Trockenapparate, S. 76, nicht unähnlich wird.

Für diesen Zweck eignet sich auch der von H. Frasch construirte Etagenofen mit mechanischem, durch Wasser gekühltem Rührwerk, welcher von mir in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 15 als Röstofen für Schwefelkies beschrieben ist. Für den vorliegenden Zweck muß er natürlich mit einer Heizung (am besten durch Generatorgas oder aber durch flüssigen, zerstäubten Brennstoff) versehen sein.

Mathieson und Hawliczek (Engl. Pat. Nr. 5753, 1887) beschreiben einen Apparat zur Umwandlung von Bicarbonat in ein dichteres Sodasalz als die gewöhnliche Ammoniaksoda. Der Apparat ist zunächst wie gewöhnlich eingerichtet, nämlich ein von unten geheizter Cylinder mit Rührwerk, welches die Masse von einem Ende nach dem anderen fortschiebt. Der Cylinder ist so lang, daß die Umwandlung in Monocarbonat schon in der Mitte seiner Länge beendigt ist. Hier wird Wasserstaub oder Dampf eingeblasen, wodurch die Masse körnig und dichter wird und das andere Ende durch eine Austragerinne verläßt, um auf die Mühle zu gelangen.

Zur Erzielung von besonders dichter Soda eignet sich, als hinter den Thelen-Pfannen anzubringender Apparat, besonders der Calcinirofen von Mactear, der in Bd. II, S. 583 beschrieben und abgebildet ist. Hier kann man die Ammoniaksoda auf eine Dichte von mehr als 1,0 bringen, nämlich auf 70 engl. Pfund pro Cubikfuß (etwa 1060 kg pro Cubikmeter), was der Leblanc-Soda zwar nicht gleich, aber doch so weit nahe kommt, daß man sich damit begnügen kann (vergl. Bd. II, S. 95). In den Solvay-Fabriken selbst wird heute allgemein das Trocknen und erste Calciniren in Thelen-Pfannen vorgenommen, aus denen man ein für viele Zwecke direct geeignetes Product erhält; nur dann wird das trockene Sodasalz durch einen Elevator noch in die Mactear-Oefen befördert und dort unter Umrühren ausgeglüht, wenn man es für überseeischen Transport oder für andere Zwecke besonders dicht haben will.

Verbrauch an Brennmaterial zum Calciniren. Nach Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 493) soll man zum Calciniren 15 Thle. Koks auf 100 Thle. Soda brauchen. Bei geschlossenen Apparaten wird man sicher besser Kohlen anwenden, aber bei Mactear-Oefen ist Koks am Platze.

Behandlung der entweichenden Dämpfe und Gase. Was man auch für einen Trockenapparat für das Bicarbonat anwenden möge, so muß dieser in allen Fällen, mit Ausnahme der zur schließlichen Verdichtung bestimmten Flammöfen, geschlossen sein, um die daraus entweichende Kohlensäure und das Ammoniak auszunutzen. Der anfangs noch vorhandene Salmiak wird natürlich bei diesem Vorgange durch die Soda ebenfalls in kohlensaures Ammoniak umgewandelt, das unter Zerfall in NH_3, CO_2 und H_2O entweicht. Die austretenden Gase enthalten also Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf, mit nur wenig Luft. Sie werden zunächst abgekühlt, wozu man beliebige Vorrichtungen, am besten mit Wasser berieselte Röhrenkühler, anwenden kann, und wobei sich eine Lösung von Ammoniumcarbonat condensirt. Hierauf muß das Gas noch durch einen Wascher (Scrubber) gehen, in dem ihm der Rest des Ammoniaks entzogen wird. Es stellt dann eine verhältnißmäßig sehr reine Kohlensäure vor, die durch dieselbe Luftpumpe, welche das Gas aus den Trockenapparaten absaugt und durch die Kühl- und Waschapparate durchtreibt, schließlich in den Kohlensäure-Füllapparat eingepumpt wird, und zwar am besten an einer Stelle, wo schon Monocarbonat vorhanden ist, das nun in Bicarbonat umgewandelt werden soll (S. 54 u. 60).

Nach Faßbender's ausführlicher Berechnung (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 260) braucht die Vacuumpumpe für die Calcination bei einer Tagesproduction von zehn Tonnen Soda zehn effective Pferdekräfte.

Die ammoniakhaltigen Condensations- und Waschwässer aus den eben erwähnten Apparaten gehen in den Ammoniakdestillirapparat zurück, wenn man sie nicht zum Auflösen von Salz oder zur Reinigung von Soole (S. 22) gebrauchen kann. Man wendet hierzu am besten eine besondere Destillationscolonne an, die nur für diese schwachen Wässer dient. Es hat sich nicht vortheilhaft erwiesen, das Ammoniak bei der Kohlensäure zu belassen, und diese direct in den Fällapparaten zu verwenden, da vermuthlich in den langen Röhrenleitungen u. s. w. zu leicht Verluste entstehen.

Kühlen und Verpacken der Soda.

In großen Fabriken würde die Abkühlung der calcinirten Soda auf dem Lager viel zu lange dauern, ehe man sie den Mühlen und Fässern oder Säcken übergeben könnte. Man wendet daher mechanische Kühlapparate an, bestehend aus einer endlosen Transportbahn aus Eisenplatten, welche von unten mit Wasser gekühlt werden; sie nehmen die heiße Soda aus den Oefen an einem Ende auf und geben sie am anderen Ende genügend abgekühlt an die Mühlen ab, über welche man Bd. II, S. 592 vergleiche.

Die Verpackung der Ammoniaksoda erfolgt nicht nur in Fässern, genau wie bei der Leblanc-Soda (Bd. II, S. 593), sondern auch, namentlich für Inland-Transport, sehr häufig auf viel billigerem Wege in Säcken.

III. Fabrikation von Aetznatron und Sodakrystallen direct aus dem Bicarbonat ohne Calciniren.

Für die Fälle, wo man nicht calcinirte Soda in den Handel bringen, sondern andere Producte darstellen will, für die man die Soda erst in Lösung bringen muß, ist es nicht nöthig, die beschriebenen Trocken- und Calcinirapparate anzuwenden. In diesen Fällen kann man vielmehr das feuchte, ausgewaschene Bicarbonat in Breiform mit Wasserdampf, am besten unter Umrühren, behandeln, das dabei entstehende Gemenge von Wasserdampf, Ammoniak und Kohlensäure abkühlen, wobei sich eine Lösung von Ammoniumcarbonat condensirt und die (noch ein wenig Ammoniak enthaltende) Kohlensäure wieder im Processe verwenden, während die aus dem Brei sich bildende Lösung von größtentheils normalem Natriumcarbonat auf Krystallsoda oder Aetznatron verarbeitet wird. Ob dieses Verfahren, bei dem viel Dampf verwendet werden muß, wirklich billiger als Calciniren im Thelen-Apparate und Wiederauflösen kommt, ist freilich eine Frage, die nicht überall gleich beantwortet werden wird. In den Solvay-Fabriken wird es allerdings angewendet und muß sich also dort bewährt haben.

Es ist in der Praxis nicht möglich, durch bloßes Kochen die Bicarbonat-Kohlensäure vollständig auszutreiben; dies würde jedenfalls sehr viel Zeit und Dampf kosten. Wenn man auf kaustische Soda arbeiten will, so begnügt man sich meist damit, soweit zu gehen, daß etwa $^3/_4$ oder $^4/_5$ der Soda als Na_2CO_3, und $^1/_4$ oder $^1/_5$ als $NaHCO_3$ vorhanden ist (vergl. Bd. II, S. 642). Dann braucht man allerdings zum Kaustischmachen nicht unerheblich mehr Kalk als bei Leblanc-Soda, und einen noch größeren Ueberschuß von Kalk im Verhältniß zu der Rohlauge dieses Processes, die stets schon eine bedeutende Menge NaOH enthält. Dies vermehrt nicht nur die Kosten für Kalk, sondern verursacht auch entsprechend größeren Verlust an Natron durch den dem Kalk stets beigemengten Gay-Lussit (Bd. II, S. 650), was bei Kostenaufstellungen zu berücksichtigen ist.

Ueber die Materialien und Kosten für Erzeugung von kaustischer Soda aus Ammoniaksoda, vergl. Bd. II, S. 700. Selbstverständlich erhält man aus Ammoniaksoda ohne alle Mühe vollständig reine, höchstgrädige kaustische Soda, da weder Schwefelnatrium noch „Salze“ zu beseitigen sind, was das Eindampfen, Absetzen und Schmelzen sehr vereinfacht.

Auch für Krystallsoda kann man die durch Kochen gewonnene Lösung nicht unmittelbar verwenden; schon bei geringen Mengen von Bicarbonat entstehen nur ganz kleine, spitzige Krystalle, statt der im Handel gewünschten großen Krystalle. Man muß das Bicarbonat durch Zusatz von etwas Aetznatron oder direct von Kalk fortschaffen. Für große, harte Krystalle muß man etwa 2 bis 3 Proc. vom Gewichte des Natriumcarbonats an Natriumsulfat zusetzen (vergl. Bd. II, S. 605). Dies gilt auch bei der Fabrikation von Krystallsoda aus calcinirter Ammoniaksoda.

Uebrigens scheint doch eine vollständige Entfernung des Bicarbonats bei der Krystallsodafabrikation aus Ammoniaksoda weder allgemein noch nöthig zu sein. Wenigstens hat Cl. Winkler in Mutterlaugen aus der Fabrik in

Ebensee Krystallisationen von Vierdrittelcarbonat oder Urao gefunden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 446).

In Solvay's Engl. Pat. Nr. 2143, 1876 ist ein zu diesem Zwecke tauglicher Apparat beschrieben, den Fig. 64 zeigt. *A, B, C, D* sind die Zersetzungsgefäße, *O* ein Vertheiler, in den durch *T* Dampf eintritt, und vermittelst dessen man einen oder mehrere der Apparate *A* bis *D* behufs Entleerung und Füllung isoliren kann. Wenn z. B. *A* entleert und *D* gefüllt werden soll, so läßt man den Dampf aus *O* durch *t* in den oberen Theil von *B* treten, wo er durch das Bicarbonat streicht, durch t^1 herauskommt, wieder in den Vertheiler tritt, durch t^2 austritt, durch t^3 wieder eintritt und zuletzt durch t^4 entweicht, welches Rohr die Kohlensäure der Destillationscolonne zuführt. Die Hitze des Wasserdampfes genügt zur Zersetzung des Bicarbonats; das dabei sich condensirende Wasser wirkt auch durch die dabei frei werdende latente Wärme des Dampfes. Die abfließende Lauge wird zur ersten Auslaugung des Bicarbonats auf dem Filter gebraucht.

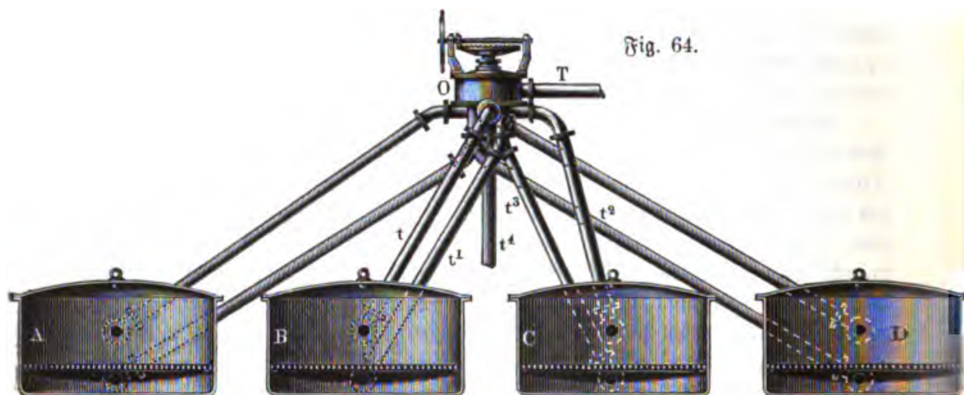


Fig. 64.

Abel (Engl. Pat. Nr. 3656, 1883) patentirte für die Soc. anon. des produits chimiques du Sud Ouest nochmals die Darstellung von Krystallsoda direct aus dem Bicarbonat auf dem beschriebenen Wege; ebenso nochmals H. Gaskell jun. (Engl. Pat. Nr. 4274, 1885).

Hawliczek (Engl. Pat. Nr. 9425, 1885) verfährt ebenso, behandelt aber die rückständige, von theerigen Substanzen etwas grünlich gefärbte Lösung mit Chlorwasser, um nach der Abkühlung vollständig weiße Krystallsoda zu erhalten. Sein Apparat besteht aus einem cylindrischen Gefäße mit conischem Boden; der Dampf tritt dicht über diesem durch eine unten ausgezackte Glocke ein; darüber befindet sich ein Zapfenlager für das Rührwerk, welches aus zwei nach entgegengesetzten Richtungen gewundenen Spiralklingen besteht. Beim Kochen ohne Druck erreicht die Zersetzung höchstens 40 Proc.; man muß sie daher durch Hochdruckdampf und gutes Umrühren zu Ende führen.

Campbell, Boyd und Kirkpatrick (Engl. Pat. Nr. 21071, 1890) beschreiben nochmals die Zersetzung einer wässerigen Lösung von Bicarbonat durch Kochen mit Wasserdampf, um die rückständige Lösung von Monocarbonat

auf Aetznatron zu verarbeiten, ohne irgend etwas Wesentliches hinzuzufügen, es sei denn, daß sie als eine (kaum ernstlich gemeinte) Alternative für Wasserdampf auch heiße Kalkofengase zur Zersetzung des Bicarbonats vorschlagen.

Die Umsetzung von Natriumbicarbonat in wässeriger Lösung durch Ammoniak in Monocarbonat und freie Kohlensäure wird von Staub beschrieben (Deutsch. Pat. Nr. 45 107). Nach ihm wird beim Erhitzen einer Lösung von Natriumbicarbonat mit Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak oder Schwefelammonium die mit dem Ammoniak verbundene Kohlensäure als Gas ausgetrieben, während das Ammoniak zurückbleibt, dem Natriumbicarbonat immer wieder Kohlensäure entzieht, die gleich wieder fortgeht und so schließlich normales Natriumcarbonat zurückläßt. Druck befördert diese Reaction. Der Erfinder mischt Natriumbicarbonat mit Ammoniaklösung bei etwa 60° in einem dem alten Solvay'schen Ammoniak-Absorber (*A*, Fig. 3, S. 25) ganz ähnlichen Cylinder mit innerer Dampfschlange und Rührwerk und pumpt die Lösung in einen Colonnenapparat, der gewissermaßen eine Combination eines Solvay-Thurmes mit einer darauf gesetzten Ammoniak-Destillationscolonne vorstellt. Die Lösung fließt oben ein, während am Boden Dampf und Ammoniak eintreten. Höher oben entsteht, wie erwähnt, Ammoniumcarbonat und Natriumcarbonat; das erstere wird beim Herunterfließen der Lösung wieder in gasförmig entweichende Kohlensäure und freies Ammoniak zersetzt, welches aber ganz unten, in der heißesten Zone, auch ausgetrieben wird, so daß unten am Thurme eine Lösung von reinem Natriumcarbonat herausläuft. Wenn einmal alles im Gange ist, so braucht nur so viel Ammoniak eingeführt zu werden, um die Verluste zu decken; oben entweicht die Kohlensäure und wird wie gewöhnlich durch einen Röhrencondensator von Wasserdampf und Ammoniak befreit.

Durch eine ähnliche Methode will Staub auch aus Lösungen von Natriumcarbonat durch Ammoniak beliebige Hydrate dieses Salzes herausfällen, je nach der angewendeten Temperatur und dem Drucke (Engl. Pat. Nr. 8129, 1887).

Sechstes Capitel.

Wiedergewinnung des Ammoniaks.

Die aus den Filtern oder Centrifugen ꝛc. vom Natriumbicarbonat ablaufenden Mutterlaugen und Waschwässer enthalten fast sämmtliches Ammoniak, nämlich alles mit Ausnahme desjenigen, welches in den Waschapparaten für die aus den verschiedenen Apparaten entweichenden Gase enthalten ist. Zum überwiegenden Theile ist das Ammoniak in der Mutterlauge als Ammoniumchlorid vorhanden, aber eine nicht unbedeutende Menge desselben, etwa 15 bis 20 Proc. (vergl. S. 67), befindet sich im Zustande von Bicarbonat, oder was für die Praxis auf das Gleiche heraus kommt, geht in diesen beim Erwärmen durch das

in der Lauge vorhandene Natriumbicarbonat über[1]). Außerdem enthalten die Laugen natürlich sämmtliches der Zersetzung entgangene Kochsalz, zu dem das bei der eben erwähnten Reaction aus Salmiak und Natriumbicarbonat neugebildete hinzukommt.

Die chemische Untersuchung der zur Destillation kommenden Mutterlaugen umfaßt die Bestimmung des freien und gebundenen Ammoniaks nach S. 32 u. 93; ferner diejenige des unzersetzten Kochsalzes. Letztere geschieht dadurch, daß man 10 ccm in einem Platinschälchen verdampft, bis zur Austreibung des Salmiaks glüht und wägt.

Da der Ammoniaksodafabrikant den unvermeidlichen Verlust an Ammoniak durch Zufuhr dieses Körpers immer wieder decken muß, und da dies regelmäßig in der Weise geschieht, daß er die angekaufte Handelswaare zugleich mit den hier zu behandelnden Salmiak-Mutterlaugen durch seine Destillationsapparate gehen läßt, so wollen wir an dieser Stelle davon sprechen.

Man kauft das Ammoniak entweder in Form von rohem Gaswasser, oder von sogenanntem concentrirten Gaswasser, oder von festem schwefelsauren Ammoniak. In Bezug auf die Herkunft, Darstellung und Eigenschaften dieser Körper verweise ich auf meine „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks", 3. Aufl., 1888. Hier führen wir nur die Untersuchungsmethoden für jene Producte des Handels an, und nur soweit sie uns hier interessiren.

Das rohe oder concentrirte Gaswasser enthält das Ammoniak hauptsächlich als Carbonat, nächstdem als Schwefelammonium (flüchtiges Ammoniak), in viel kleineren Mengen als Chlorid, Rhodanür, Thiosulfat, Ferrocyanür rc. (fixes Ammoniak), welche Verbindungen erst beim Kochen mit Alkalien oder Kalk das NH_3 abgeben. Für unsere Zwecke genügen folgende Bestimmungen:

1. Flüchtiges Ammoniak. Man verdünnt 20 ccm Gaswasser mit 10 ccm Wasser, setzt 30 ccm Normalsalzsäure zu, kocht bis zur Austreibung alles CO_2 und H_2S und titrirt mit $^1/_2$ N-Natron zurück, unter Anwendung der gewöhnlichen Indicatoren, außer wenn die Flüssigkeit zu stark gefärbt ist, wo man dann verdünnen oder aber mit Lackmuspapier arbeiten muß. Jedes Cubikcentimeter Normalsäure ist = 0,017 g NH_3 oder, für 20 ccm = 0,085 Gew.-Proc. in 100 Vol. Gaswasser, oder = 0,4216 Unzen englischer Schwefelsäure (93 Proc.) pro Gallone.

2. Gesammt-Ammoniak. Man bringt 20 ccm Gaswasser mit 20 ccm Wasser in den Kolben *A* (Fig. 65), und 30 ccm Normalsäure, verdünnt auf 60 ccm, in die Vorlagen *B* und *C*, wovon *B* die Hauptmenge erhält. Dann läßt man durch den Hahntrichter *a* überschüssige Kalkmilch einlaufen, erhitzt, läßt ein bis zwei Stunden sacht kochen, um alles NH_3 nach *B* überzutreiben, vereinigt den Inhalt von *B* und *C* und titrirt mit $^1/_2$ N-Natron zurück, wovon man

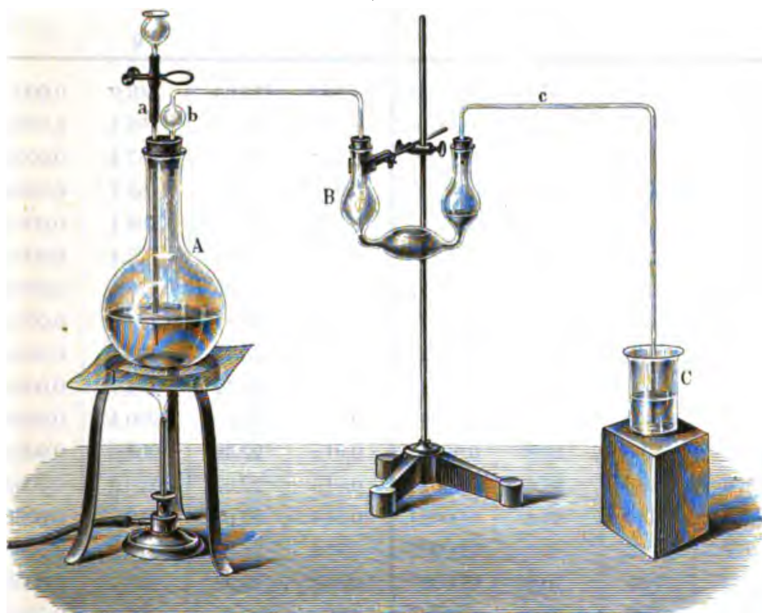
[1]) Nach den neueren Theorien über elektrolytische Dissociation würde ein großer Theil der Salze in freie Jonen gespalten sein, aber wir brauchen hierauf hier um so weniger Rücksicht zu nehmen, als in solchen concentrirten Lösungen neben den freien Jonen jedenfalls auch nicht dissociirte Salzmoleküle vorhanden sind.

a ccm gebraucht. Dann zeigt $30 - \frac{a}{2}$ die verbrauchte Normalsäure an, welche wie in Nr. 1 auf NH_3 verrechnet wird.

Bei concentrirtem Gaswasser nimmt man entsprechend weniger Substanz oder schlägt mehr Schwefelsäure vor.

Das schwefelsaure Ammoniak wird, nachdem eine recht gleichmäßige Probe gezogen und durchgerieben, gesiebt und gründlich gemischt worden ist, in dem Apparate, Fig. 65, mit Natron destillirt. Wenn man 17 g abwägt, zu

Fig. 65.



500 ccm auflöst, und davon 50 ccm zur Analyse verwendet, so zeigt jedes Cubikcentimeter der durch die Formel $\frac{30 - a}{2}$ gefundenen Säuremenge 0,017 g NH_3 oder 1,0 Proc.

Bequemer und weit schneller ist die Anwendung der Bromnatron-Methode, wozu man entweder das Azotometer oder das Bd. I, S. 171 beschriebene Gasvolumeter anwendet, im letzteren Falle mit einem „Anhängefläschchen". Jedes Cubikcentimeter Stickstoffgas, auf 0°, 760 mm und trockenen Zustand reducirt, entspricht 0,001285 g N oder 0,001561 g NH_3, unter Berücksichtigung der sogenannten „Absorption" des Stickstoffs, also ohne Benutzung besonderer Correctionstabellen. (Vergl. mein „Taschenbuch für die Sodaindustrie etc.", 2. Aufl., S. 227.)

Tabelle der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15°
nach Lunge und Wiernik.

Specif. Gewicht bei 15°	Proc. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Correction des specifischen Gewichts für ± 1°	Specif. Gewicht bei 15°	Proc. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Correction des specifischen Gewichts für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Tabelle über das specifische Gewicht der Lösungen von gewöhnlichem kohlensauren Ammoniak bei 15° (Lunge und Smith).

Densimeter	Grade Baumé	Specifisches Gewicht bei 15°	Procent kohlensaures Ammoniak	Veränderung des specifischen Gewichts bei ± 1°
0,5	0,6	1,005	1,66	0,0002
1	1,4	1,010	3,18	0,0002
1,5	2,1	1,015	4,60	0,0003
2	2,7	1,020	6,04	0,0003
2,5	3,4	1,025	7,49	0,0003
3	4,1	1,030	8,93	0,0004
3,5	4,7	1,035	10,35	0,0004
4	5,4	1,040	11,86	0,0004
4,5	6,0	1,045	13,36	0,0005
5	6,7	1,050	14,83	0,0005
5,5	7,4	1,055	16,16	0,0005
6	8,0	1,060	17,70	0,0005
6,5	8,7	1,065	19,18	0,0005
7	9,4	1,070	20,70	0,0005
7,5	10,0	1,075	22,25	0,0006
8	10,6	1,080	23,78	0,0006
8,5	11,2	1,085	25,31	0,0007
9	11,9	1,090	26,82	0,0007
9,5	12,4	1,095	28,33	0,0007
10	13,0	1,100	29,93	0,0007
10,5	13,6	1,105	31,77	0,0007
11	14,2	1,110	33,45	0,0007
11,5	14,9	1,115	35,08	0,0007
12	15,4	1,120	36,88	0,0007
12,5	16,0	1,125	38,71	0,0007
13	16,5	1,130	40,34	0,0007
13,5	17,1	1,135	42,20	0,0007
14	17,8	1,140	44,29	0,0007
14,5	17,9	1,1414	44,90	0,0007

Das Princip der Behandlung dieser Laugen ist in allen Fällen folgendes. Sie werden zunächst einer Destillation für sich unterworfen, bis alles in flüchtiger Form, also als kohlensaures Salz, in dem Gaswasser auch als Schwefelammonium vorhandene Ammoniak ausgetrieben ist, wobei dieses sich in freies NH_3, CO_2 (oder H_2S) und Wasser spalten muß. Diese Operation geschieht unter allen Umständen in Colonnenapparaten oder diesen durchaus analog wirkenden Apparaten, in denen die neu ankommende kalte Lauge das bei der Destillation entstehende Gemisch von Gasen und Dämpfen dephlegmirt, d. h. das

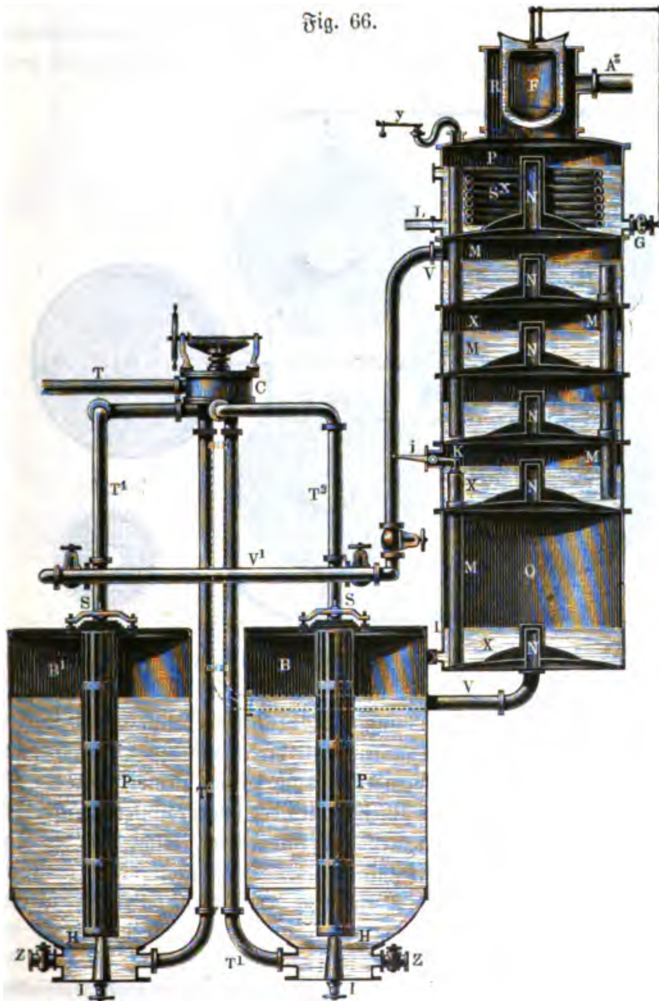
Wasser daraus wieder abscheidet, so daß schließlich ein ziemlich reines und trockenes Gemenge von NH_3 und CO_2 entweicht, welches unmittelbar in die Apparate zur Bereitung der ammoniakalischen Kochsalzlösung (S. 25 ff.) eingeführt wird. Der Destillationsrückstand enthält den weitaus größeren Theil alles Ammoniaks als Salmiak, und wird mit Kalk gekocht, bis das Ammoniak so gut wie vollständig ausgetrieben ist. Das nun noch bleibende Phlegma ist eine Lösung von Chlorcalcium und Chlornatrium und wird meist weglaufen gelassen; vergleiche jedoch S. 112 ff.

Der Apparat, dessen sich die nach Solvay arbeitenden Fabriken längere Zeit zur Destillation des Ammoniaks bedienten, ist in dem Engl. Pat. Nr. 1904 von 1876, S. 6 beschrieben. Er beruht ganz und gar auf dem Principe der allbekannten Alkohol-Rectificationsapparate, gestattet aber dabei zuerst dem schon als freies oder kohlensaures vorhandenen Ammoniak zu entweichen, führt dann erst Kalk ein und benutzt die bei dessen Löschen sich entwickelnde Wärme sofort zur Destillation des Ammoniaks, so daß man außerdem nur noch den Abdampf der Dampfmaschinen hier anzuwenden braucht und eine besondere Wärmequelle gar nicht erforderlich ist (vergl. aber hierüber weiter unten).

Die Figuren 66 u. 67 (a. S. 98) zeigen den Apparat im Längsdurchschnitt und Grundriß. Die von dem Bicarbonat abgesaugte Lauge passirt zuerst die Säule A zur Destillation ohne Kalk und darauf die vier Kessel B bis B^3 zur Destillation mit Kalk. Die Kessel $B\,B^1\,B^2\,B^3$ communiciren mit einander durch einen Wechselhahn oder Vertheiler C, ähnlich dem in Gasfabriken gebrauchten. Man kann dadurch jeden einzelnen der Kessel isoliren, ohne die Destillation in den übrigen zu unterbrechen; in der Regel ist dies mit einem derselben der Fall, um ihn zu entleeren und wieder zu füllen, während die drei anderen in der Arbeit begriffen sind. Der Dampf (Abdampf der Maschine) geht durch das Rohr T in den Vertheiler C und von da durch T^1 nach dem schon am längsten arbeitenden Kessel B; von da geht er durch T^2 heraus, wieder in den Vertheiler C und von da durch T^3 in den zweiten Kessel B^1. In ganz ähnlicher Weise geht der Dampf noch in den zuletzt gefüllten Kessel B^2; also kommt frischer Dampf gerade in den Kessel, aus dessen Flüssigkeit nur noch die letzten Spuren von Ammoniak zu entfernen sind. Wenn der Dampf den dritten Kessel B^2 verläßt, so geht er nochmals in den Vertheiler und von da durch V in die Destillationssäule A, wo er die Austreibung des als freien oder kohlensauren vorhandenen Ammoniaks bewirkt. In dieser wirkt die herunterfließende Mutterlauge von Bicarbonat in bekannter Weise dephlegmirend und rectificirend, d. h. das Ammoniak geht fort, der Wasserdampf aber condensirt sich unter gleichzeitiger Vorwärmung der Mutterlauge, und die letzte Kühlung wird im obersten Theile der Säule durch den Refrigerator P bewirkt, so daß aus der Röhre A^3 nur Ammoniakgas, mit etwas kohlensaurem Ammoniak, entweicht, und kein Wasserdampf mitgeht, was von großer Wichtigkeit ist, da das Gas von hier direct in die „Auflöser" für Salzsoole geht und diese nicht durch Wasser verdünnt werden darf. In dem Refrigerator P liegt die Kühlschlange S_x, welche ihrerseits mit zu destillirender Flüssigkeit gefüllt ist und diese mithin erwärmt. Darüber befindet sich ein Regulator, bestehend aus einem Schwimmer F in einem mit wenig Wasser gefüllten Ge-

säße *R*. Dieses Wasser wird durch die austretenden Gase immer mehr oder weniger erwärmt; je wärmer es wird, desto mehr sinkt der Schwimmer und öffnet schließlich einen Hahn *G*, welcher neue Flüssigkeit in das Schlangenrohr einläßt; oder man kann auch auf demselben Wege den Eintritt des Dampfes in den Destillationsapparat reguliren. Aus dem Schlangenrohre fließt die Lauge durch *L*

Fig. 66.



ab und geht in das Innere der Destillationssäule; aus dieser gelangt es durch *l* in denjenigen der unteren Kessel, welcher gerade leer und mit Kalk frisch beschickt ist. Wenn in dem unteren Theile *O* der Säule *A* sich gerade immer so viel Flüssigkeit gesammelt hat, als zur Füllung eines der Kessel *B* bis B^3 erforderlich ist, was man durch ein seitliches Wasserstandsglas sehen kann, so schließt

man mittelst des Hebels *i* das Ventil *K* und verhindert weiteres Herunterfließen von Lauge nach *O*. Im Uebrigen fließt die Lauge in der Säule stets durch die Ueberflußröhreu *M* ab, während durch die centralen Röhren *N* das Ammoniakgas und der Dampf durchstreichen. Die falschen, convexen Böden *X* (in Fig. 68 besonders gezeichnet) dienen zur besseren Vertheilung der Dämpfe in der Flüssigkeit; sie sind mit einer großen Anzahl von conischen Löchern durchbohrt und haben Ausschnitte um ihren ganzen Umfang herum. *y* ist ein Sicherheitsventil am Ende eines Schwanenhalsrohres, welches mit Wasser oder Petroleum gefüllt ist,

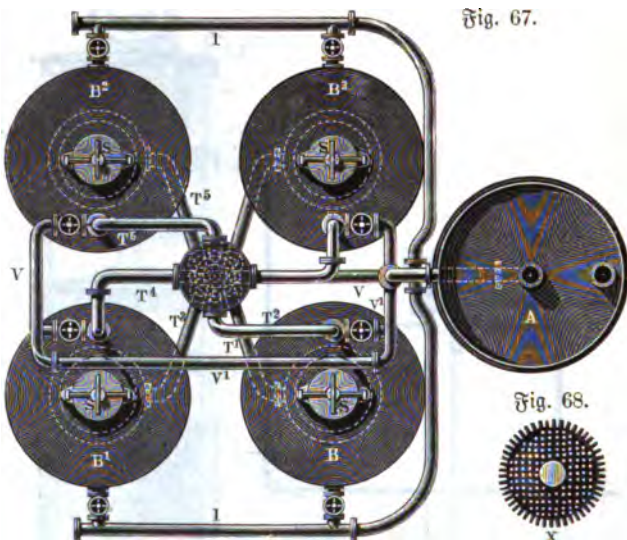


Fig. 67.

Fig. 68.

um die corrodirende Wirkung des Ammoniaks auf das Mètall des Ventils abzuhalten.

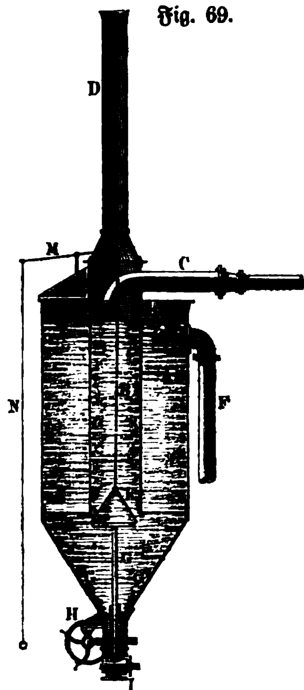
In den Kesseln *B* bis *B*³ muß nun noch der Salmiak mit Kalk zersetzt werden. Man nimmt dazu gebrannten Kalk direct aus den Brennöfen, welcher durch die Thüren *S* in die centralen (oder auch seitlich anzubringenden) Körbe *P* eingeführt wird; diese dienen zum Zurückhalten der ungebrannten Stücke, Steine 2c. Indem die Salmiaklauge in dem Kessel *B* emporsteigt, löscht sich der Kalk und die dabei entwickelte Wärme hilft mit bei der Destillation; dies kann nie mit solcher Schnelligkeit geschehen, um Gefahr zu veranlassen, da in diesem Falle die sich entwickelnden Gase und Dämpfe die Flüssigkeit zurückdrücken und nicht in den mit Kalk gefüllten Korb eintreten lassen. Es wirkt also die Hitze des sich löschenden Kalkes und die des aus *T* kommenden Retourdampfes gemeinschaftlich.

In demselben Patente zeichnet Solvay auch noch einen anderen Apparat, wobei zur Destillation nur eine einzige Säule gebraucht und damit continuirlich gearbeitet wird.

Nach Beendigung der Destillation wird die erschöpfte Flüssigkeit durch die Hähne *Z* entleert und die Bodenthür *I* aufgemacht, welche zugleich den Boden des Kalkkorbes *P* unterstützt, so daß die Rückstände aus letzterem herausfallen.

Um die erschöpften, hoch salzhaltigen Chlorcalciumlaugen von dem darin suspendirten Kalkschlamm zu trennen und nützlich zu verwenden (wenn dies möglich wäre), läßt Solvay sie durch den continuirlichen Decantirapparat Fig. 69 gehen. Die heiße Lauge geht durch das Rohr *C* nach dem Centralrohre *B*, von wo der Dampf in dem Abzugsrohre *D* fortgeht, während die Flüssigkeit in dem Gefäße *A* aufsteigt und oben bei *E* in das Rohr *F* abfließt. Der Kalkschlamm setzt sich an dem Boden ab und wird durch vermittelst des Handrades *H* bewegte Schaber vom Boden abgekratzt und durch *I* abgelassen. Das Regelventil *K*, welches durch den Hebel *M* und die Stange *N* bewegt wird, verhindert das Fortwaschen von bereits abgesetztem Kalkschlamm durch die neue Flüssigkeit.

Fig. 69.



Es ist vortheilhaft, die Destillation bei vermindertem Dampfdrucke vorzunehmen, so daß ein Entweichen von Ammoniak durch die Fugen nicht eintreten kann (vgl. S. 109). Hierzu können beliebige Vorrichtungen angewendet werden; am besten die oben (S. 70) erwähnte Wasserkolbenpumpe, welche am besten erst hinter dem Sättiger (S. 25) wirkt, so daß sowohl in der Destillirblase, als in dem Sättiger selbst ein luftverdünnter Raum entsteht; zwischen dem Ausgangsrohre *T* des Sättigers (Fig. 3 auf S. 25) und der Pumpe befindet sich dann ein Waschgefäß, um das aus *R* entweichende Ammoniakgas zurückzuhalten.

Solvay erwähnt in einem französischen Patente, Nr. 130 527 vom 7. Mai 1879, daß er nunmehr die Zersetzung des Chlorammoniums von der Austreibung des freigemachten Ammoniaks trenne, und daß er die Zersetzung durch Kalkhydrat in Stücken bewirke, das man durch Löschen von Aetzkalk mit einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium erhalte.

Man hat auch in den Solvay'schen Fabriken den complicirten, in Fig. 66 bis 68 gezeigten Apparat aufgegeben und ist zu der sonst allgemein angewendeten Colonnenform zurückgekehrt, bei der zwei verschiedene Colonnen über einander in einem Stücke angebracht sind, z. B. zu der von Mond im Engl. Pat. Nr. 715, 1883, beschriebenen Form, welche in Fig. 70 (a. f. S.) gezeigt ist. Der obere, engere Theil *A* dient zur Austreibung des Ammoniumcarbonats aus der oben einlaufenden Lauge, wie sie von den Filtern kommt, vermittelst des von unten aufsteigenden Dampfes. Dieser Aufsatz wird gewöhnlich aus Gußeisen gemacht, während der untere, weitere, zur Zersetzung des Salmiaks bestimmte Theil *B* besser aus Schmiedeisen besteht. Die Becken der unteren Colonne weichen bedeutend von denjenigen der oberen ab, da sie darauf berechnet sein müssen, die in diesen Theil bei *a* einfließende Kalk-

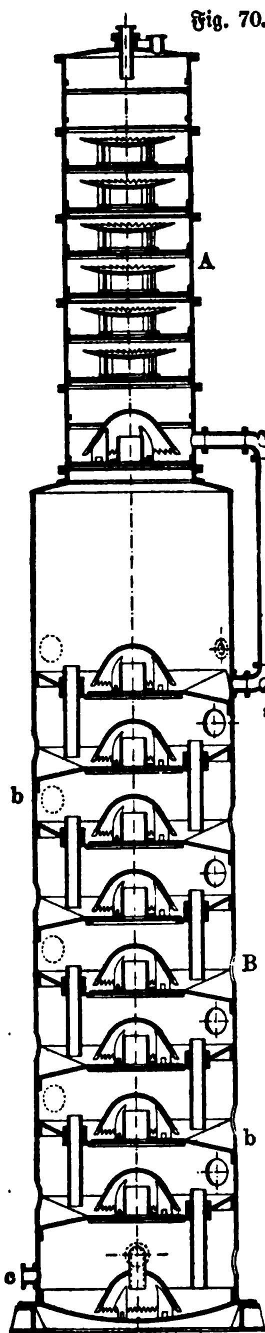


Fig. 70.

milch allmälig nach unten zu leiten, ohne daß ſich die Becken verſtopfen. Da doch eine öftere Reinigung erforderlich iſt, ſo ſind in allen Abtheilungen Mannlöcher *b*, *b* angebracht. Unten fließt die erſchöpfte Lauge bei *c* ab; auch der Dampf wird natürlich hier eingeführt.

Dieſe Colonnen werden von bedeutender Größe gemacht; ich habe ſolche bis 20 m Höhe und von entſprechender Weite geſehen. Die Kalkmilch wird zuweilen nicht nur an einer, ſondern an zwei oder drei über einander liegenden Stellen des unteren, weiteren Colonnentheiles eingepumpt; man kann die Kalkpumpe mit der die Lauge oben einführenden Pumpe in der Art kuppeln, daß ſie conform gehen, alſo nie zu viel oder zu wenig Kalk eingeführt wird.

In dem deutſchen Patente Nr. 28 761 der Société anonyme des produits de l'Est (D. Magnin) iſt eine terraſſenförmige Batterie von fünf Keſſeln mit halbkugeligem Boden beſchrieben, in deren drei oberen das Ammoniumbicarbonat ausgetrieben wird, während in den beiden unteren, mit ausgezackten „Bleidächern“ angefüllten, der Salmiak zerſetzt wird.

Von den ungemein vielen anderweitigen Formen von Ammoniakcolonnen nenne ich hier nur diejenige von Solvay im Deutſch. Pat. Nr. 49 500, bei der CO_2 und H_2S vorher entfernt werden ſollen.

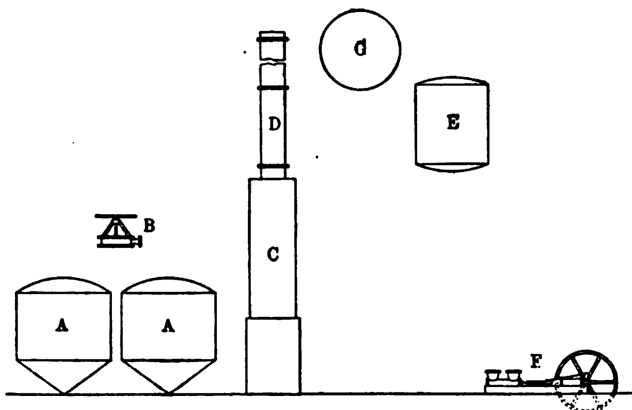
Die große Menge des zur Zerſetzung des Salmiaks nöthigen Kalkbreies macht das Arbeiten mit Colonnen für dieſen Theil der Ammoniakdeſtillation unter allen Umſtänden weit beſchwerlicher, als bei der Verarbeitung des viel weniger „fixes“ Ammoniak enthaltenden Gaswaſſers. Durch manche der ſchon eingeführten Conſtructionen von Colonnen iſt die Aufgabe auch für den vorliegenden Fall gelöſt; aber verſchiedene Fabriken ziehen doch dafür immer noch die intermittirende Arbeit in einfachen cylindriſchen Blaſen mit coniſchem Untertheile, wie unten beſchrieben, vor, bei denen eine Operation durchſchnittlich 12 Stunden erfordert. Eine ſolche Blaſe beſchreibt auch Honigmann (Deutſch. Pat. Nr. 13 782, Fiſcher's Jahresber. 1881, S. 257).

Recht gut bewährt haben ſich als Kalkcolonnen ſolche, welche inwendig ein Rührwerk beſitzen, um das Feſtſitzen von Kalkſchlamm zu verhindern; ſolche Apparate ſind z. B. diejenigen von P. Mallet, ab-

gebildet in meiner „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks“, 3. Aufl., S. 572 und 574. Diese wird auch von Boulouvard angewendet.

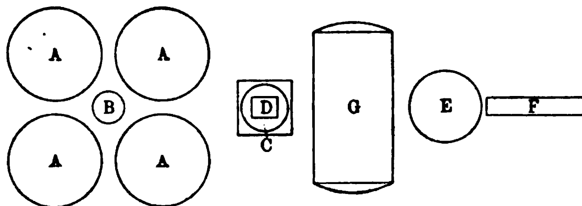
Hennebutte (Amerik. Pat. Nr. 253 045) will nach möglichster Austreibung des Ammoniumcarbonats die in der Salmiaklauge bleibenden kleinen Mengen von Carbonat, welche lästiges Schäumen durch Bildung von Calciumcarbonat verursachen, durch Zusatz einer Säure vor dem Kalkzusatze zerstören. Wigg (Engl. Pat. Nr. 10 295, 1887) setzt im Gegentheil der alkalischen Flüssigkeit ein wenig Chlorcalcium zu und entfernt das gebildete Calciumcarbonat durch Filtration.

Fig. 71.



Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1883, S. 167) beschreibt die Apparate zur Destillation des Ammoniaks in folgender Weise.

Fig. 72.



Die zur Destillation der Mutterlauge und Darstellung der ammoniakalischen Soole dienenden Apparate bestehen aus vier oder fünf Destillirkesseln *A* (Fig. 71 und 72), dem Wechsler *B*, der Destillircolonne *C*, dem Kühler *D*, dem Ammoniakabsorber *E*, der Vacuumpumpe *F* und dem Mutterlaugenbassin *G*.

Die mit conischem unteren Boden versehenen Destillirkessel *A* dienen zur Destillation der Mutterlauge mit Kalkmilch. In Fig. 73 (a. f. S.) ist ein solcher Kessel mit seiner Armatur und Rohrverbindung dargestellt. Jeder der vier oder fünf Kessel hat zwei Verbindungsrohre mit dem Wechsler *B*, ein Rohr *n* für den Gaseintritt und ein Rohr *o* für den Gasaustritt. Das Gasaustrittsrohr *o* mündet im oberen Boden des Kessels, das Gaseintrittsrohr *n* geht durch den

oberen Kesselboden senkrecht herunter und endigt etwa 100 mm über dem tiefsten Punkte des unteren Bodens. Etwa 500 mm über dem Rohrende befindet sich ein Sieb von etwa 1,5 m Durchmesser. Vor dem Eintritt in den Kessel zweigt sich von *n* ein Rohr *p* ab, welches in das Ausblaserohr *r* für die abdestillirte Lauge einmündet. Dieses Rohr *p* ist mit einem Glockenventile *x* absperrbar. Der Verschlußhahn *r* des Ausblaserohres ist erst hinter der Einmündung von *p* angebracht. Das Ausblaserohr taucht fast ebenso tief in den Kessel wie das Dampfeintrittsrohr; es strömt deshalb während der Destillation und bei geöffnetem Glockenvenventile *x* vermittelst *p* Dampf durch *r* in den Kessel, wodurch das Ausblaserohr rein gehalten wird. Um jeden Laugen- bezw. Dampfverlust durch etwaige Undichtheiten des verpackten Ablaßhahnes mit aller Sicherheit zu vermeiden, ist hinter demselben noch eine Blindflantsche angeordnet. Die abdestillirte Lauge wird durch ein Rohr (in der Figur nicht angedeutet) aus dem Gebäude geführt;

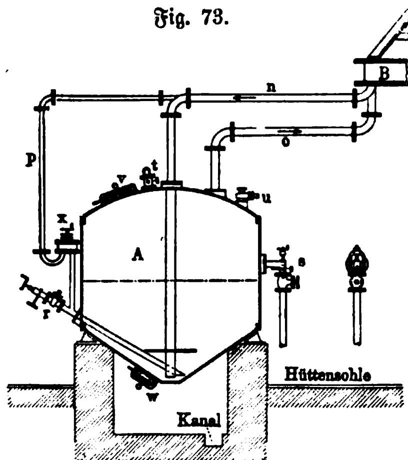


Fig. 73.

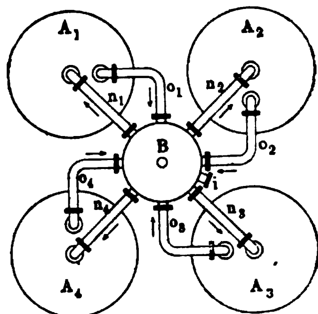


Fig. 74.

sie dient, ehe sie von dem Ammoniaksodabetriebe entlassen wird, noch zum Vorwärmen des Kesselspeisewassers.

Der Destillirkessel ist ferner mit einem Durchgangsventile *s* für den Eintritt der Mutterlauge versehen. Zwischen Ventil und Kessel ist ebenfalls eine Blindflantsche angeordnet.

Die vier oder fünf Destillirkessel eines Systemes werden nämlich von einer Hauptleitung gespeist. Da in den in Destillation befindlichen Kesseln ein höherer Druck herrscht, als in der Mutterlaugenleitung, so würde bei Weglassung der Blindflantsche und undichtem Mutterlaugenventil Dampf in die Leitung treten und das regelmäßige Beschicken des ausgeschalteten Kessels stören.

Um die Anordnung einer solchen Blindflantsche besser zu verdeutlichen, ist sie bei *s* auch noch in der Vorderansicht dargestellt.

Der Kochraum des Destillirkessels ist mit dem Kochraume der Colonne behufs Druckausgleichung während der Mutterlaugenbeschickung des Kessels verbunden und ist diese Rohrleitung durch das Ventil *t* absperrbar; auch hier

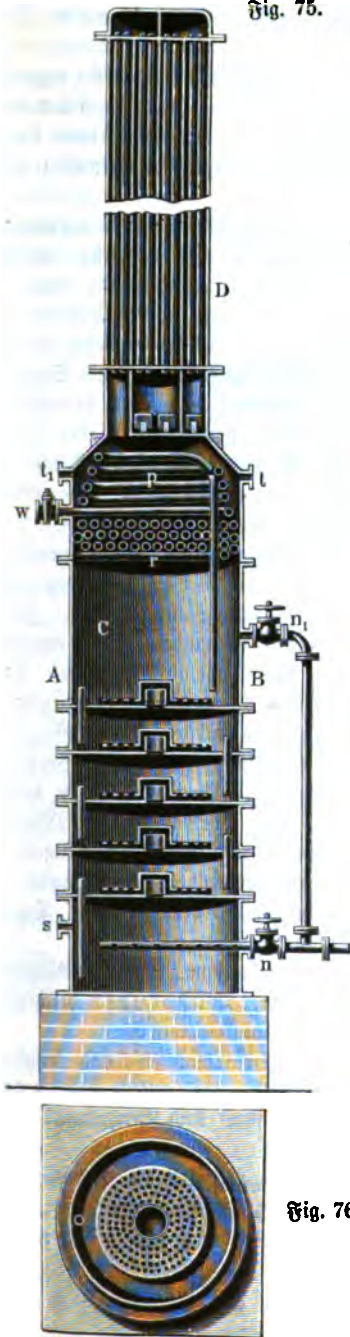


Fig. 75.

Fig. 76.

empfiehlt sich ein Blindflantschenverschluß, wenn er auch nicht in dem Maße nothwendig ist, wie bei den Ventilen *r* und *s*.

Der Hahn *u* dient zur Einführung der Kalkmilch; ihre Zuleitung zu dem in Füllung befindlichen Kessel wird durch ein kurzes Stück Spiralschlauch bewirkt; nach beendeter Füllung wird der Schlauch, der für alle Kessel des Systemes dient, entfernt und die obere Hahnöffnung durch eine übergeschraubte Kappe verschlossen. Der Kessel trägt am oberen Boden ein Mannloch *v* von 400 mm Lichtweite und am unteren Kegel das Putzloch *w* von 250 mm Lichtweite. Er ist ferner mit einem Manometer und mehreren kleinen Oeffnungen zur Entnahme von Flüssigkeitsproben und zur Erkennung der Standhöhe der Lauge versehen; er ruht vermittelst acht an den Kesselkegel angenieteten Auflagetatzen so auf seinem Mauerwerke, daß der untere Theil des Kegels bequem zugänglich ist.

Der Wechsler *B* dient zum Ausschalten eines der Destillirkessel aus dem Dampfstrome, welcher das Abdestilliren bewirkt, und dem Hintereinanderschalten der übrigen Kessel des Systemes in diesen Dampfstrom. Die nebenstehende Figur 74 verdeutlicht für ein System von vier Kesseln die Arbeitsweise des Wechslers. Es sei der Kessel A_2 ausgeschaltet und werde mit Mutterlauge und Kalkmilch beschickt. Der Dampf strömt durch Stutzen *i* in den Wechsler und geht durch n_3 zuerst in den Kessel A_3, dessen Inhalt beinahe ausdestillirt ist. Aus A_3 geht der Dampf durch o_3 in den Wechsler und durch diesen vermittelst n_4 in den Kessel A_4. Aus A_4 gelangt der Dampf durch o_4 wieder in den Wechsler und durch n_1 in den Kessel A_1, der zuletzt in den Turnus eingeschaltet wurde und starke Mutterlauge enthält. Aus A_1 geht der mit Ammoniak

beladene Dampf ein letztes Mal in den Wechsler, welcher ihn nun an die Destillircolonne abgiebt.

Ist der Kessel A_2 fertig beschickt, so ist bei regelmäßigem Betriebe zugleich der Kessel A_3 ausdestillirt und dessen Lauge weggeblasen. Durch Umstellen des Wechslers tritt nun der Dampf zuerst in den Kessel A_4 und durchströmt dann A_1 und A_2, worauf er zur Colonne geht. Der Kessel A_3 ist ausgeschaltet und steht in frischer Beschickung.

Um diese bekannte systematische Destillation durchzuführen, waren anfänglich Ventile angeordnet; dieselben verursachten aber einerseits Druckverluste, welche, wenn auch für den Betrieb mit frischem Kesseldampf ganz unbedeutend, doch für den Betrieb mit frischem Kesseldampf ganz unbedeutend, doch für den Betrieb mit Abdampf und Vacuum schon merkbar waren, und andererseits erwiesen sie sich als schlecht haltbar, indem die im dampfhaltigen Ammoniakstrome liegende Spindel rasch abgefressen wurde und außerdem die Dichtungsflächen sehr litten, so daß nur Gummidichtungen ganz kurze Zeit sicheren Abschluß gewährten. Um diesen lästigen Uebelständen abzuhelfen, diente ein a. a. O., S. 169, beschriebener Wechsler; das Constructionsprincip wurde dem allbekannten Clegg'schen Wechsler der Gasfabriken entnommen, welches auch von Solvay angewendet worden ist (s. o.).

Die von Faßbender zum Auskochen des Ammoniumbicarbonats angewendete Colonne ist in Fig. 75 und 76 (a. v. S.) gezeigt. Der untere Theil derselben zeigt die allbekannte Construction, welche ohne weitere Erklärung verständlich ist. Zum Austreiben des Bicarbonats sind sechs Abtheilungen vorhanden. Die unterste Abtheilung trägt den Laugenabflußstutzen *s* und den Gaseinlaßstutzen *n*. Die oberste Abtheilung ist mit den Stutzen *w*, *t* und t_1 versehen; vermittelst *t* findet die Druckausgleichung zwischen der Colonne und jenem Destillirkessel, der durch *s* mit Lauge beschickt wird, statt; Stutzen t_1 vermittelt denselben Vorgang zwischen der Colonne und dem Mutterlaugenbehälter. Ferner liegt in dieser obersten Colonnenabtheilung ein Schlangenrohr *p* zum Vorwärmen der Mutterlauge. Unter dem Schlangenrohre befindet sich eine Anzahl von Steingutkugeln *r*, über welche das Condensat des Schlangenrohres und des Kühlers fließt, wobei es durch die emporsteigenden Dämpfe seines Ammoniakgehaltes beraubt wird. Durch den Stutzen *w* tritt die Mutterlauge in das Schlangenrohr.

Der Kühler *D* bildet die Fortsetzung der Destillircolonne. Er ist ein Röhrenkühler, dessen Construction eine beliebige sein kann. Faßbender beschreibt a. a. O. zwei von ihm dafür projectirte, verbesserte Constructionen.

Es lassen sich überhaupt die verschiedenartigsten Colonnen- und Kühlerconstructionen, richtige Größenverhältnisse vorausgesetzt, mit gutem Erfolge anwenden, wie sich ja solche Constructionen in der Spiritus- und Benzoldestillation finden [1]).

Man erreicht bei angemessener Construction und sorgfältigem Betriebe der Destillationsapparate zuverlässig eine solche Trocknung des Ammoniakgases, daß eine spätere Anreicherung der ammoniakalischen Soole durch festes Salz unterbleiben kann (vergl. S. 52).

[1]) Vergl. Lunge, Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, 3. Aufl., S. 401 ff.

Ueber die für eine bestimmte Leistung anzuwendenden Größenverhältnisse der Destillationsapparate giebt Faßbender a. a. O., S. 226, ausführliche Berechnungen, die aber nur auf die speciell von ihm angewendete Construction passen werden.

Das in Fig. 71 und 72 bei *G* angedeutete Mutterlaugenbassin (Fig. 77 und 78) ist nach ihm ein hochstehender, geschlossener Behälter von cylindrischer Form, in welchen die bei der Filtrirung erhaltene Mutterlauge durch gespannte Kalkofengase gehoben wird. Der Stutzen *n* dient zum Eintritt der Mutterlauge. Der Stutzen t_1 ist an den gleichbezeichneten Stutzen der Colonne

Fig. 77.

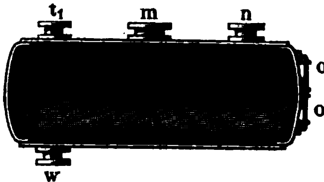


Fig. 78.

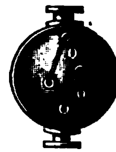


Fig. 75 durch ein Rohr angeschlossen, so daß in beiden Apparaten gleiche Spannung herrscht, das Bassin also die Druckschwankungen der Colonne mitmacht. Der Abflußstutzen *w* ist durch ein Rohr mit dem mit einem Stopfbüchsenhahn versehenen Stutzen *w* des Schlangenrohres der Colonne Fig. 75 verbunden; *m* ist ein Mannloch, *o* sind Standzeiger.

Das Mutterlaugenbassin liegt mit seiner Unterkante mindestens 4 m höher als der Einlaufstutzen *w* der Colonne. Dadurch bewirkt bei dem Bassindurchmesser von 2,5 m eine größere oder geringere Standhöhe der Lauge im Bassin nur eine kleine Abweichung von der mittleren Zuflußgeschwindigkeit der Lauge in die Colonne; es ist diese gleichmäßige Colonnenspeisung dem guten Arbeiten derselben sehr förderlich.

Kalkmenge für die Ammoniakdestillation. Die von den Ammoniakdestillirapparaten zu leistende Arbeit bestimmt Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 167) auf Grund der S. 64 f. angeführten Rechnung in folgender Weise. Man kommt für eine Tagesproduction von zehn Tonnen Soda auf folgende Ammoniakmengen in der Mutterlauge:

Ammoniak als Sulfat	61,36 kg,
„ „ Bicarbonat.	690,3 „
„ „ Chlorid	3466,84 „
	4218,50 kg.

Die Destillationsapparate müssen täglich dieses Quantum Ammoniak aus 81 cbm Mutterlauge ausdestilliren. Dies ergiebt eine Stundenleistung von $\frac{4218,5}{24} = 175,77$ kg Ammoniak.

Bestimmen wir nun die erforderliche Kalkmenge, so haben wir zu berücksichtigen, daß nahezu das ganze Ammoniumbicarbonat in der Destillircolonne

ausgetrieben wird (wir nehmen an, daß $^4/_5$ davon ausgekocht wird und $^1/_5$ als Monocarbonat in den Destillirkessel gelangt); ferner ist bei der Kalkbestimmung als Ammoniakbetriebsverlust nur der geringe, in der abdestillirten Lauge verbleibende Ammoniakrest (etwa 25 kg) in Rechnung zu ziehen, und es ist schließlich, damit niemals unzersetzte Ammoniakverbindungen in der Lauge bleiben, der Kalk stark im Ueberschusse (etwa 25 Proc.) anzuwenden. Demnach haben wir zur Kalkbestimmung nachstehende Quantitäten Ammoniak in Rechnung zu ziehen:

Ammoniak als Sulfat	61,36 kg,
„ „ Carbonat $^1/_5 \cdot 690{,}3$ . .	138,06 „
„ „ Chlorid	3466,84 „
Destillationsverlust und Abrundung . .	25,74 „
Summa	3692,00 kg.

Diese 3692 kg Ammoniak erfordern $\frac{3692}{17} \cdot 28 = 6081$ kg 100 proc. Aetzkalk, wofür des etwa 25 proc. Zuschlages wegen 7600 kg genommen werden. Diese entsprechen unter Anrechnung einer gewissen Menge von Grus ꝛc., 8085 kg 94 proc. Kalk, die beim Löschen auf ein Volumen von 30 cbm Kalkmilch gebracht werden; bei dieser Verdünnung fließt die Milch auch bei gut gedeihendem Kalke noch leicht in die Apparate.

Die durch das Löschen erhaltene heiße Kalkmilch wird durch den Abdampf des Steinaufzuges und den Betriebsdampf eines Rührgebläses nahezu bis zum Sieden erhitzt. Sie gelangt mit etwa 90° zur Verwendung. Weil das Condensat der Heizdämpfe die Milch verdünnt, muß man bei ihrer Verwendung ein Volumen von 33 cbm täglich in Rechnung ziehen.

Es entspricht dies 1375 Liter die Stunde.

Die chemische Untersuchung des Kalks geschieht wie auf S. 43 beschrieben. Diejenige der Kalkmilch kann genau ebenso erfolgen, nur muß man darauf achten, daß man ein gut durchgemischtes Muster zur Analyse bekommt, das man vor Entnahme jeder Probe tüchtig durchschüttelt, worauf man schnell mit einer Pipette eine Probe herausnimmt, die Pipette außen abspült, ihren Inhalt in das zum Titriren bestimmte Glas auslaufen läßt und die innen anhaftenden Kalktheilchen mit Wasser, eventuell mit einem Theile der Probesäure nachspült.

Folgende Tabelle (von Blattner, Polyt. Journ. 250, 464) giebt den Gehalt einer Kalkmilch bei 15° C. bei verschiedenen specifischen Gewichten an (man muß bei dicker Kalkmilch keinen zu engen Cylinder anwenden, das Aräometer leicht hineinstecken und den Cylinder langsam auf dem Tische herumdrehen, so daß er schwache Erschütterungen erleidet, bis das Aräometer nicht weiter einsinkt. Bei dünner Kalkmilch muß man im Gegentheil schnell ablesen).

Grade Baumé	Gew. v. 1 Liter g	CaO im Liter g	Grade Baumé	Gew. v. 1 Liter g	CaO im Liter g	Grade Baumé	Gew. v. 1 Liter g	CaO im Liter g
1	1007	7,5	11	1083	104	21	1171	218
2	1014	16,5	12	1091	115	22	1180	229
3	1022	26	13	1100	126	23	1190	242
4	1029	36	14	1108	137	24	1200	255
5	1037	46	15	1116	148	25	1210	268
6	1045	56	16	1125	159	26	1220	281
7	1052	65	17	1134	170	27	1231	295
8	1060	75	18	1142	181	28	1241	309
9	1067	84	19	1152	193	29	1252	324
10	1075	94	20	1162	206	30	1263	339

Heizung der Destillationsapparate. Zum Betriebe der Ammoniakregeneration hat man früher regelmäßig den Abdampf (Retourdampf) der Gebläsemaschine für die Kohlensäure gebraucht. In den Solvay'schen Patentbeschreibungen wird dies mehrfach erwähnt; auch habe ich es in der Praxis oft genug gesehen. Ein sehr erfahrener praktischer Kenner dieses Faches, Pick (Die Alkalien, 2. Aufl., S. 105), sagt sogar: „Zur Destillation verwendet man wohl ohne Ausnahme abgehenden Maschinendampf". Dies ist jedoch entschieden irrig. Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 139) erwähnt schon, daß man entweder frischen Kesseldampf oder Abdampf verwende. Am Schlusse seiner Arbeit (a. a. O., S. 264) stellt er allerdings letzteren als vortheilhafter hin; er giebt jedoch keinen Beweis für diese Annahme für den Fall des Betriebes der Gebläsemaschine ꝛc. mit Condensation, bei der ganz wesentlich an Dampf gespart wird (vergl. a. f. S.). Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 493) sagt im directen Widerspruche zu Pick: „Man verwendet meistens wohl directen Dampf zum Kochen". Ich habe dies auch gerade in einigen der best eingerichteten der von mir besuchten Fabriken gefunden (vergl. auch unten).

Nach den von Faßbender a. a. O., S. 224, im Einzelnen durchgeführten Berechnungen sollte man theoretisch in den Ammoniakkesseln für eine Tagesproduction von zehn Tonnen Soda, wobei 4218,5 kg Ammoniak auszutreiben sind, brauchen: im Winter 1464, im Sommer 1348 kg Dampf von 1,5 Atmosphären absoluter Spannung pro Stunde. Thatsächlich konnte man in der Praxis bei der von ihm beschriebenen Anlage, welche mit Abdampf und Vacuum betrieben wurde, mit jedem Kilogramme Dampf im Frühjahre 2,2 kg Ammoniak austreiben; hieraus berechnet sich für den Winter ein stündlicher Dampfverbrauch von 1976 kg und für den Sommer von 1860 kg.

Die Differenz zwischen diesem in die Destillation eintretenden Dampf und dem für Erwärmungs- und Kochzwecke oben berechneten Quantum ergiebt die vom Kühler zu verarbeitende Dampfmenge. Dieselbe beträgt demnach stündlich 512 kg Dampf; der größte Theil davon, etwa 345 Liter, fließt als Condensat in die Destillircolonne zurück, ein kleiner Theil, 166,6 Stundenliter, wird in den Am-

moniakabsorber, hauptsächlich als Condensat, mitgerissen. Die von der Destillation täglich weggeblasene Flüssigkeitsmenge beträgt demnach:

	Im Winter	Im Sommer
	cbm	
Von der Mutterlauge herrührend	81	81
Von der Kalkmilch herrührend	33	33
Vom Condensat des Heizdampfes	43,4	40,6
	157,4	154,6

Diesen Dampf (von 1,5 Atmosphären absoluter Spannung) entnimmt Faßbender der Gebläsedampfmaschine, von deren Berechnung oben S. 47 die Rede gewesen ist. Hier sei noch beigefügt, daß er für die zu dem Ammoniakdestillationsapparate gehörige Vacuumpumpe, bei einer Tagesproduction von zehn Tonnen Soda, folgende Daten herausrechnet: Einströmungsspannung 6 Atmosphären, Ausströmungsspannung 1,63 Atmosphären, Füllung 0,333, Hub 0,7 m, Touren 42,8 pro Minute, Dampfcylinderdurchmesser 0,275 m, Pumpencylinderdurchmesser 0,488 m, indicirte Dampfarbeit 18 Pferde, Dampfverbrauch am Dampfventile stündlich 500 kg.

Bei der Verwendung von Abdampf machen die „Praktiker", wenn auch unbewußt, häufig die ganz und gar irrige Annahme, daß diese Art der Erhitzung nichts koste. Selbst da, wo man sonst den Abdampf einer Hochdruckdampfmaschine frei in die Luft entweichen lassen würde, wie es allerdings gerade in chemischen Fabriken wohl in der Mehrzahl der Fälle noch geschieht, wird doch bei Benutzung des Abdampfes schon durch die Reibung in den Leitungsröhren ein gewisser Gegendruck auf den Kolben hervorgerufen, der die Arbeitsleistung verringert, also einen gewissen Mehrgebrauch an Kohlen für die Maschine herbeiführt. Immerhin wird dieser in dem erwähnten Falle mehr als aufgewogen durch den Nutzen, den man aus der Verwerthung des Abdampfes zu Heizzwecken zieht. Da also, wo es sich nicht lohnt, eine Condensationsdampfmaschine zu betreiben, wird man zweckmäßig in der eben erwähnten Art verfahren. Dies gilt z. B. von den kleinen Maschinen, die man für Centrifugalventilatoren, Flüssigkeitspumpen u. dergl. braucht.

Ganz anders stellt sich aber die Rechnung in den Fällen, wo man größere Maschinenkraft braucht, z. B. bei den Gebläsemaschinen für Solvay-Thürme. Hier ist es unbedingt rationell, Dampfmaschinen bester Construction mit Expansion und Condensation (Verbundmaschinen) anzuwenden, also die Energie des Kesseldampfes in der Maschine selbst möglichst auszunutzen, und dann für die Destillationsapparate frischen Kesseldampf zu verwenden. Namentlich in ganz großen Fabriken, wo man in Folge des Vorhandenseins von ganzen Batterien von Dampfkesseln (die am besten gerade für diesen Zweck mittelst mechanischer Feuerungen bedient werden) den Dampfdruck durchaus constant halten kann, gewinnt man durch Destillation mit frischem Kesseldampf von immer gleich bleibender Spannung den großen Vortheil, daß die Ammoniakentwickelung ebenso gleichmäßig

vor sich geht, und der ganze Gang der Fabrikation dadurch ein regelmäßigerer und sicherer wird. Man spart dadurch namentlich ganz erheblich an Ammoniak.

Kühlung der Dämpfe aus den Ammoniakcolonnen. Die aus den Destillationscolonnen oben entweichenden Dämpfe enthalten neben Ammoniak und Kohlensäure noch ziemlich viel Wasserdampf und sind weder kalt noch trocken genug für Benutzung in den Apparaten, wo die Sättigung der Kochsalzlösung mit Ammoniak stattfinden soll. Man führt daher diese Dämpfe noch durch ein System von Kühlröhren, ehe sie in jene Apparate eintreten. Von den hierzu dienenden Apparaten ist schon S. 96 u. 104 die Rede gewesen.

Der **Verlust** von **Ammoniak** ist natürlich einer der allerwichtigsten Factoren in dieser Fabrikation. Bei den ersten Apparaten soll er manchmal auf 20 Thle. Ammonsulfat auf 100 Thle. Soda gestiegen sein, und kann es nicht Wunder nehmen, daß man damals mit dem Leblanc-Verfahren nicht concurriren konnte. Erst Solvay's und etwas später Honigmann's Apparate, dann auch die mehrerer Anderer, brachten den Verlust auf hinreichend niedrige Ziffern herunter. Noch 1878 wurde mir aber in Northwich der Verlust an Ammoniumsulfat = 8 Proc. von der Soda angegeben, während man damals schon in Varangéville mit ganz ähnlichen Apparaten auf 4 Proc. gekommen sein soll. Dieser Verlust, oder unbedeutend weniger, allenfalls 3 Proc., scheint ungefähr bis 1890 als ein kaum unterschreitbares Minimum angesehen worden zu sein. Aber der scharfe Preisrückgang der Soda hat seitdem zur Anwendung immer gründlicherer Waschvorrichtungen, stärkerer Kohlensäure und sonstiger Verbesserungen geführt, so daß die Fabrikanten heute behaupten, daß man mit 1 Proc. Ammonsulfat, oder höchst wenig darüber, auskommen müsse, wenn man concurrenzfähig sein wolle.

Der Ammoniakverlust kann ganz bedeutend vermindert werden, wenn man, wie oben S. 30 und 99 erwähnt, die Destillationsapparate unter vermindertem Druck arbeiten läßt, was man dadurch bewirkt, daß man hinter den Ammoniak-Absorptionsapparaten eine Luftpumpe wirken läßt, welche die Gase durch diese Apparate und die damit verbundenen Wascher hindurchsaugt, und dadurch auch rückwärts in den Destillationsapparaten eine Saugwirkung hervorruft. Diese Einrichtung ist von sehr großer Wichtigkeit in ökonomischer Beziehung; über die Dimensionen der Pumpe vgl. S. 108.

Behandlung der Abwässer.

Die **Rückstandsflüssigkeit von den Ammoniakdestillirapparaten** ist im Wesentlichen eine Lösung von Chlorcalcium und Chlornatrium, welche eine bedeutende Menge von festen Stoffen, hauptsächlich Kalk, in Suspension hält.

Diese Lauge muß jedenfalls **geklärt** werden, ehe man sie in einen öffentlichen Wasserlauf abläßt. Solvay beschreibt als Anhang zu den Destillirapparaten einen continuirlich wirkenden Decantirapparat, der in Fig. 69, S. 100, schon gezeigt worden ist. Man kann jedoch natürlich beliebige andere Filtrirapparate, Filterpressen u. dergl., oder eine Kläranlage anderer Art anwenden. Irgend etwas der Art muß jedenfalls geschehen; die Fabrik müßte denn an einem

großen See liegen, dessen Wasser dabei keine merkliche Schädigung erfährt. Eine solche Klärung wird von den Behörden wohl überall mit Strenge verlangt. Man legt zu diesem Zwecke gewöhnlich in der Nähe der Fabrik große Gruben an, in denen der Kalkschlamm sich absetzt und die klare Lauge in den Boden versickert, wenn er durchlässig genug ist, oder aber, wenn dies nicht der Fall ist, oben abgezogen und in einen Wasserlauf geleitet wird. Diese Schlammgruben und die von ihnen ablaufenden Laugen sind zwar in Bezug auf Belästigung der Nachbarschaft auch nicht im Entferntesten mit den Rückstandshalden von der Leblanc-Sodafabrikation (Bd. II, S. 710) zu vergleichen, bilden aber immerhin einen gewissen Uebelstand bei der Ammoniaksodafabrikation.

Der in den Gruben ꝛc. sich absetzende Klärschlamm wird bisweilen, wenn er noch genügend kaustischen Kalk enthält, bei einer zweiten Operation in den Colonnen verwendet. Man hat versucht, ihn für die Cementfabrikation auszunutzen (vergl. Bd. II, S. 761), wozu er sich ganz gut eignen sollte. Ein neues Patent von Rigby, Ditton, Neill und Carr (Engl. Pat. Nr. 19 705, 1893) bezieht sich hierauf.

Die schließlich übrig bleibende klare Lauge enthält gewöhnlich etwa 150 g Salze pro Liter, und zwar ungefähr gleiche Theile Chlorcalcium und Chlornatrium, mit kleinen Spuren von Ammoniak. Man hat oft vorgeschlagen, durch Eindampfen und Aussoggen aus ihr das Chlornatrium zu gewinnen, was aber kaum die Kosten bezahlen wird; wenigstens läßt man in fast allen mir bekannten Fällen diese Lauge fortlaufen, die, abgesehen vom Chlornatrium, das Aequivalent der fabricirten Soda an Chlorcalcium enthält.

Die chemische Untersuchung der Endlaugen soll hauptsächlich den Kalküberschuß und das freie Ammoniak zeigen. Beides wird am besten ermittelt, wenn man 100 ccm so lange kocht, bis alles NH_3 entwichen ist (welches man in Normalsalzsäure auffängt und bestimmt); man überzeugt sich durch Prüfung eines Theiles der Flüssigkeit, die man wieder auf 100 ccm verdünnt und abkühlen läßt, mittelst des Neßler'schen Reagens (in der filtrirten Flüssigkeit), ob alles NH_3 entfernt ist. Dann setzt man zu 50 ccm der obigen Flüssigkeit, in welcher aber der Schlamm gleichmäßig vertheilt sein muß, etwas Ammoniumsulfat, kocht nochmals und fängt das nunmehr frei werdende NH_3, welches dem Kalküberschusse entspricht, in Normalsalzsäure auf. Hierbei wird allerdings Kalkhydrat und Calciumcarbonat zusammen angezeigt; will man beide einzeln kennen, so titrirt man den Kalk mit Oxalsäure und Phenolphtaleïn, nach S. 43.

Jurisch (Verunreinigung der Gewässer, 1890, S. 23) macht folgende Angaben über die Abwässer von Ammoniaksodafabriken. Bei der Destillation mit Dampfschlange (System Mallet-Boulouvard) würden auf 1000 kg Soda 7367 Liter Abwässer von folgender Zusammensetzung erzeugt: Specifisches Gewicht 18° B. Im Liter 70 g NaCl, 160 $CaCl_2$, 27 CaO (als Hydrat und Carbonat), 0,05 NH_3. Bei Destillation mit directem Dampfe (d. h. in allen übrigen Systemen) entstehen pro 1000 kg Soda 11 cbm Abwässer von 12° B. (es kommen Schwankungen von 5 bis 16° B. vor). Zu La Madeleine bei Lille beobachtete Jurisch 1882 bis 1883 folgende Werthe:

	Kleinste Zahlen	Größte Zahlen	Mittel
Grade Baumé	9	13	11,5
NaCl . . . . g	55	135	80
$CaCl_2$ . . . . „	15	50	25
H_2CaO_2 . . . . „	17	32	25
$CaCO_3$ . . . . „	2	40	5
NH_3 . . . . „	0	0	0

Schreib (Chem.-Ztg. 1892, S. 693) macht darauf aufmerksam, daß man hiernach zu La Madeleine im Jahresmittel auf 100 kg Soda die enorme Menge von 400 kg NaCl verbraucht und 75 kg gebrannten Kalk (abgesehen von 25 $CaCO_3$) unverbraucht verloren habe, sowie daß man dafür statt 1,5 cbm eine Laugenmenge von über 4 cbm erzeugte, also eine entsprechend große Menge von Kohlen zur Destillation verbraucht haben müsse. (Man müßte hieraus folgern, daß entweder dort in einer ganz kleinen, schlechten Versuchsanlage gearbeitet wurde, oder aber daß die von Jurisch untersuchten Proben zufällig ganz schlechte waren und Alles eher als die mittlere Zusammensetzung der Laugen anzeigten. Auf alle Fälle sind diese Analysen von Jurisch ohne den mindesten Werth für die Beurtheilung wirklicher praktischer Verhältnisse; ebenso wenig aber auch diejenigen, aus denen ein auffällig geringer Verbrauch an Salz folgern würde.)

In einer mir persönlich bekannten Fabrik behauptet man, daß die Endlaugen dort nur noch 0,01 g NH_3 pro Cubikmeter enthalten. (Das Ammoniak auf Null zu bringen, und noch dazu immer, wie dies angeblich zu La Madeleine 1882 bis 1883 geschah (s. o.), ist wohl nirgends in Wirklichkeit gelungen.)

Schreib (Chem.-Ztg. 1894, S. 1793) berichtet über ein geradezu ungeheuerliches Gutachten gegen Ertheilung der Concession zur Errichtung einer Ammoniaksodafabrik, wonach Bäume in 2 km Entfernung von den Schlammbassins durch die kalkhaltige Chlorcalciumlauge zum Absterben gebracht worden seien, und auch durch den in der Luft fortgeführten Sodastaub Roggenfelder, Obstbäume u. s. w. auf Entfernungen von 2 km vernichtet würden. Wie traurig müßte es da erst in der Nähe der meisten anderen chemischen Fabriken stehen, die ja ganz von einer Wüste umgeben sein müßten!

Vorschläge zur Verwerthung des Chlorcalciums in den Endlaugen.

Wir behandeln hier nicht diejenigen Vorschläge, bei denen es sich um Darstellung von Chlor (oder Salzsäure) aus dem Chlorcalcium handelt, verweisen vielmehr in Bezug hierauf auf das diesen Gegenstand im Zusammenhange behandelnde Capitel im dritten Buche. Wir besprechen also hier nur Vorschläge anderer Art.

Thowald Schmidt (Chemical News 34, 201, ausführlicher 37, 56) setzt zu der concentrirten Lösung von Chlorcalcium und Chlornatrium, welche sich

bei der Wiedergewinnung des Ammoniaks in dem Ammoniakſodaproceſſe ergiebt, eine concentrirte Löſung von getrocknetem und verbranntem Seetang (Kelp). Die in letzterem enthaltenen Sulfate des Kaliums, Natriums und Magneſiums werden dadurch zerſetzt und waſſerhaltiges Calciumſulfat und Magneſiumhydroxyd in ſolcher Form gefällt, daß ſie in der Papierfabrikation als Füllſtoff (pearl hardening, Band II, S. 621) dienen können; die letzten Spuren der Sulfate entfernt man durch Chlorbarium. Zu der klaren Löſung ſetzt man jetzt Bleinitrat, bis alles Jod als Jodblei ausgefällt iſt; der Niederſchlag wird filtrirt und auf Jod verarbeitet. Das Filtrat wird erhitzt, durch Soda der Kalk und die Magneſia gefällt, durch Zuſatz von Chiliſalpeter das anweſende Chlorkalium in Kaliſalpeter verwandelt und dieſer durch Kryſtalliſiren entfernt. Es bleibt eine Löſung von Chlornatrium mit Spuren von Chlorkalium und Ammoniak (herrührend von der letzten Operation) zurück; dieſe wird wiederum dem gewöhnlichen Ammoniakſodaproceß unterworfen. In Dänemark ſoll dieſes Verfahren ſich in Folge der hohen Salzſteuer bezahlt gemacht haben; doch ſtellte die Fabrik zu Aalborg ihren Betrieb bald wieder ein. Später gab Schmidt (Chemical News 38, 203; deutſch in Chem. Induſtrie 1878, S. 364) auch eine Beſchreibung der Apparate der dortigen Fabrik, auf welche hier nur verwieſen werden kann. Nach ſeiner Aufſtellung brauche man täglich für 10 000 kg Soda: 16 000 bis 17 000 kg Salz, 17 000 bis 18 000 kg Steinkohlen, 3000 Koks, 12 000 Kalkſtein, 100 Schwefelſäure von 50° B., 200 bis 300 Ammoniakſalz und 45 Arbeiter.

Durch eine ausführliche Beſchreibung in der Chemiker-Zeitung 1891, S. 821, wurde nochmals auf obiges Verfahren hingewieſen, welches trotz der langen inzwiſchen verfloſſenen Zeit keine Aenderung (vermuthlich auch keine wirkliche Anwendung!) gefunden zu haben ſcheint und jedenfalls nur für ganz locale Verhältniſſe, nämlich bei maſſenhaftem Vorkommen von Seetang, irgend welchen Sinn hat.

Auch Richardſon (Engl. Pat. Nr. 10 418, 1884) will aus den Chlorcalciumlaugen gefällten Gyps herſtellen, und zwar durch Zuſatz von Ammoniumſulfat; das entſtehende Chlorammonium ſoll man durch Eindampfen und Auskryſtalliſiren gewinnen (aber wie verwerthen, abgeſehen von allem Anderen!).

Webſter (Engl. Pat. Nr. 12 344, 1885) macht aus der Chlorcalciumlauge und gelöſchtem Kalk oder Calciumcarbonat einen Brei, den er verdampft, trocknet, ſchmilzt, in Blöcke gießt und als Fluß bei metallurgiſchen Operationen verwendet.

Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 494) beſchreibt eine, freilich nothwendigerweiſe ganz locale Verwendung der Chlorcalciumlaugen in einer kleinen, 1000 Tonnen Ammoniakſoda jährlich erzeugenden Fabrik. Man zerſetzt ſie mit Schwefelſäure oder Sulfaten, wobei man gefällten Gyps (pearl hardening) bekommt, der als Füllmittel in der Papierfabrikation, zum Anſtreichen von Pappe u. ſ. w. in großer Menge Verwendung findet (ſ. o.). In jener Fabrik zog man es vor, mit freier Schwefelſäure oder „Biſulfat“ von der Salpeterſäurefabrikation zu arbeiten, und die nach der Gleichung: $CaCl_2 + SO_4H_2 = CaSO_4 + 2HCl$ entſtehende Salzſäure, allerdings in ſehr verdünntem Zuſtande, zu gewinnen. Auf dieſem Wege wurden wöchentlich 30 Tonnen Gyps

hergestellt. Schreib schlägt vor, dieses Verfahren mit Natriumsulfat von der Leblanc-Sodafabrikation auszuüben, $CaCl_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4 + 2NaCl$, und die entstehende Lösung von Chlornatrium immer wieder in die Ammoniaksodafabrikation zurückzuführen. [Es ist doch zu bezweifeln, ob sich an vielen Orten ein genügender Absatz für so große Mengen von künstlichem Gyps finden würde, obwohl er den China-clay in vielen Fällen ersetzen kann und dem gemahlenen Rohgyps, „Annalin", erheblich überlegen ist, da er sich durch seine krystallinische Beschaffenheit besser im Papierstoff rc. hält.]

Anderweitige Behandlung der Salmiaklauge von der Bicarbonatfiltration.

Ein Vorschlag zu einem erheblich von dem gewöhnlichen abweichenden Verfahren zur Behandlung der Ammoniakmutterlaugen ist von Schreib (Deutsch. Pat. Nr. 36 093; Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 445 und 486; vergl. auch oben S. 17) gemacht worden. Die vom Bicarbonat abfiltrirte Lauge wird unter starker Abkühlung (mindestens auf 10°, besser auf 5°) mit festem Kochsalze versetzt, und Ammoniak und Kohlensäure eingeleitet. Dabei scheidet sich ein sehr großer Theil des Salmiaks aus, während die Mutterlauge wieder in den Betrieb zurückgehen kann, und in den Carbonisatoren wieder mit Kohlensäure behandelt wird. Der Salmiak wird entweder auf gewöhnlichem Wege in Lösung mit Kalk auf Ammoniak destillirt, oder aber er wird im trockenen Zustande mit gemahlenem Calciumcarbonat (oder Kausticirungsschlamm der Fabrikation von Aetznatron) erhitzt, um Ammoniumcarbonat daraus zu erzeugen. Im ersteren Falle kann man bei größerer Concentration als gewöhnlich arbeiten und bekommt im Rückstande eine fast reine, concentrirte Chlorcalciumlösung. Der zweite Weg ist noch vortheilhafter, da man gleich Ammoniumcarbonat, und im Rückstande wasserfreies geschmolzenes Chlorcalcium erhält, das ungleich vortheilhafter zur Erzeugung von Salzsäure oder Chlor als die gewöhnliche verdünnte und stark kochsalzhaltige Ablauge der Ammoniakapparate ist. Dabei erspart man mindestens 80 kg Salz auf 100 kg Soda. — Trotz dieser theoretischen Vortheile hat sich anscheinend Schreib's Verfahren in die Praxis bisher nicht eingeführt. Vermuthlich steht ihm u. a. die Schwierigkeit einer genügenden Abkühlung von so großen Laugenmengen, wohl auch ein größerer Ammoniakverlust als bei dem gewöhnlichen Verfahren entgegen. Klingbiel (Chem.-Ztg. 1886, S. 1335) kritisirt es sehr ungünstig und behauptet, daß sich unter den beschriebenen Umständen gar kein Salmiak ausscheide (wobei er aber die von Schreib geforderte Abkühlung außer Acht läßt).

Young patentirte 1872 (Engl. Pat. Nr. 2988) die Zersetzung der Salmiaklösung durch $1^1/_2$ Aequivalente Calcium- oder Magnesiumcarbonat. Es gelang ihm jedoch nicht, auch bei längerem Kochen, die Zersetzung auf mehr als auf zwei Drittel zu treiben, so daß sie mit Aetzkalk beendigt werden mußte.

Teed (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 709) schlug vor, die Salmiakmutterlaugen zunächst durch einen mit Kalksteinstücken gefüllten Thurm fließen zu lassen, wobei ein großer Theil des Ammoniaks als Carbonat ausgetrieben werde. Seine Versuche waren nur in kleinem Maßstabe, mit einem 5 Fuß 4 Zoll hohen

Apparate angestellt. Er glaubt in dieser Anordnung einen Vortheil gegenüber dem Young'schen Verfahren zu sehen.

Schreib (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 211) stellte eine Reihe von Versuchen über Zersetzung des Salmiaks durch Calciumcarbonat in wässeriger Lösung an. Einen großen Einfluß auf die Schnelligkeit der Reaction hat der Grad der Feinheit des Calciumcarbonats, sowie auch die Concentration der Lösung. Bei Ueberschuß von Salmiak dauert die Umsetzung mit feinst gepulvertem Kalkstein doppelt, mit feinst gepulvertem Marmor dreimal so lange, wie mit frisch gefälltem Calciumcarbonat, bei stückigem Kalkstein natürlich noch viel länger. Weit schwieriger war die in der Technik wirklich vorliegende Aufgabe, nämlich völlige Umsetzung des Salmiaks durch überschüssiges Calciumcarbonat. Anfangs geht die Reaction rasch, dann aber langsam vor sich und braucht bedeutende Zeit zur Vollendung. (Man könnte allenfalls früher aufhören und den Rest des Salmiaks mit Aetzkalk zersetzen.) Die Anwendung von Kalkstein ist hierbei ausgeschlossen, denn das nöthige feine Pulvern desselben kostet entschieden mehr als das Brennen zu Aetzkalk. Dagegen könnte man an den Kalkschlamm von der Fabrikation von Aetznatron (Bd. II, S. 649) denken, der so gut wie keinen Werth besitzt, höchst fein vertheilt ist und nach dem Aufrühren mit Wasser gleich in die Destillationsgefäße gepumpt werden könnte. Sein stets vorhandener Gehalt an Aetznatron würde ja nur günstig wirken. Dieses Material (das natürlich nur für solche Fabriken in Betracht käme, die eine Anlage für Aetznatron besitzen) ist in ununterbrochen arbeitenden Colonnenapparaten schlecht zu verwerthen, aber ganz gut in einfachen, intermittirend destillirenden Kesseln mit kugelförmigem Untertheil und mit in diesen direct eintretendem Dampf, durch den der Schlamm in steter Bewegung gehalten und am Festsetzen am Boden verhindert wird.

Die Zersetzung des Salmiaks durch Calciumcarbonat wird auch durch die Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest angestrebt (Deutsch. Pat. Nr. 14 186; Fischer's Jahresber. 1881, S. 259). Die von Ammoniumcarbonat befreite Salmiaklauge soll in verbleiten Eisengefäßen bis zur Ausscheidung des Salmiaks eingedampft werden, worauf der Salmiak mit Zusatz von Kalkstein- oder Dolomitpulver in engen gußeisernen Retorten erhitzt wird. Die Dämpfe werden unter Zuführung von Kohlensäure in eigenthümlichen Kühlgefäßen durch Wasser in der Art condensirt, daß Ammoniumbicarbonat in fester Form ausfällt. [Jene „verbleiten Eisengefäße“ werden dem Einkochen der Salmiaklösung nur sehr kurze Zeit widerstehen.]

Wigg und Pratt (Engl. Pat. Nr. 3673, 1884) patentirten nochmals das Verfahren der Zersetzung des Salmiaks in fester Form mit Calciumcarbonat. Das rückständige Chlorcalcium soll durch Schwefelsäure in Salzsäure und Gyps verwandelt werden.

Solvay (Deutsch. Pat. Nr. 16 229) will die Salmiaklaugen, statt mit aus Kalkstein gebranntem Kalk, mit natürlichen basischen Phosphaten behandeln, die man pulvert, zur Entfernung des leichten kohlensauren Kalks schlämmt und dann brennt, oder auch ungebrannt verwendet. Im gebrannten Zustande wird bei Behandlung der Salmiaklaugen durch den mit dem Phosphate

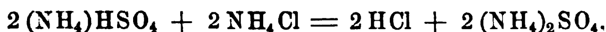
gemengten Aetzkalk freies Ammoniak, im ungebrannten Zustande kohlensaures Ammoniak erzeugt; in beiden Fällen bleibt dann im Rückstande das gereinigte Calciumphosphat, das mit Wasser ausgewaschen wird. Da man hier nicht, wie beim gewöhnlichen Verfahren, die Zersetzung des Salmiaks durch Ueberschuß von Kalk vervollständigen darf, um nicht ein zu unreines Phosphat zu erhalten, so muß man in besonderer methodischer Weise verfahren. — Dieses Verfahren hätte natürlich nur unter ganz besonderen localen Verhältnissen einen Zweck, und ist kaum zur praktischen Durchführung gelangt.

Jarmay (Engl. Pat. Nr. 10 419, 1886) bringt durch künstliche Abkühlung Salmiak zum Auskrystallisiren, setzt Kochsalz zu, kühlt wieder ab, um von Neuem Salmiak abzuscheiden und wiederholt dies mehrmals. Die letzte Mutterlauge wird statt Salzsoole in den Ammoniaksodaproceß zurückgeführt. Man verwerthet somit das sonst in den Abwässern bleibende Kochsalz und erspart zugleich die Destillation der Laugen auf Ammoniak. [Was soll man aber mit all dem Salmiak anfangen?]

Umwandlung des Ammoniumchlorids in Ammoniumsulfat.

Mond patentirte (Deutsch. Pat. Nr. 28 063) folgendes Verfahren. Man destillirt die Mutterlauge des Ammoniaksodaverfahrens bis zur völligen Entfernung des Ammoniumcarbonats und setzt dann die Eindampfung in offenen Gefäßen, unter Aussoggen des Chlornatriums, fort, bis trockener Salmiak entstanden ist. Dieser wird mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist und saures Sulfat, $(NH_4)HSO_4$, hinterbleibt, welches man entweder durch Ammoniak in gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak umwandelt und als solches verkauft oder zum Auflösen von Phosphoriten u. dergl. verwendet. — Dieses Verfahren hätte augenscheinlich immer nur auf einen sehr kleinen Theil der Ammoniaksodafabrikation Anwendung finden können, wie man kaum auseinander zu setzen braucht.

Gilloteaux (Deutsch. Pat. Nr. 49 503) will folgende Reactionen durchführen: 1. Salmiak wird mit saurem Natriumsulfat oder besser Ammoniumsulfat erhitzt, wobei neutrales Natriumsulfat und Ammoniumsulfat entsteht, während Salzsäure fortgeht:



$$2\,(NH_4)HSO_4 + 2\,NH_4Cl = 2\,HCl + 2\,(NH_4)_2SO_4.$$

2. Man erhitzt das Ammoniumsulfat wie bei Carey und Hurter (s. achtes Capitel) im Wasserdampfstrome, wodurch die Hälfte des NH_3 fortgeht und saures Ammoniumsulfat zurückbleibt, das wieder in 1. verwendet wird.

Zersetzung des Chlorammoniums durch Phosphorsäure.

O. N. Witt (Deutsch. Pat. Nr. 34 395) will das Ammoniumchlorid durch Phosphorsäure zersetzen, welche daraus beim Erhitzen die Salzsäure austreibt und Ammoniumphosphat zurückläßt, das beim höheren Erhitzen das Ammoniak abgiebt; glasige Phosphorsäure bleibt zurück und wird wie oben verwendet.

Jurisch (Polyt. Journ. 267, 424) hat eine Laboratoriumsuntersuchung dieses Verfahrens angestellt. Nach ihm kann man bei Anwendung eines großen Ueberschusses von Phosphorsäure bei 300° 99 Proc. der Salzsäure austreiben. Der Rückstand besteht aus 4 Mol. freier Phosphorsäure, 4 Mol. Ammoniumphosphat und 2 Mol. Ammoniumpyrophosphat. Wird dieses weiter auf 400° erhitzt, so entweicht 63,6 Proc. des Ammoniaks. Durch Wiederverwendung des Rückstandes kann man schließlich 86 Proc. des Ammoniaks austreiben. Hierbei werden aber selbst Gefäße von Silber oder Platin stark angegriffen; auch kein anderes bekanntes Material widersteht der schmelzenden Phosphorsäure, und es besteht daher schon aus diesem Grunde keine Möglichkeit zur praktischen Ausführung von Witt's Patent (welche auch thatsächlich nicht erfolgt ist).

Die Verfahren, bei denen der Salmiak, statt durch Kalk, durch Magnesia zersetzt werden soll, um das entstehende Magnesiumchlorid auf Salzsäure oder Chlor zu verarbeiten, sowie diejenigen, bei denen trockener Salmiak verdampft und in dem entstehenden Gemenge von Ammoniak und Chlorwasserstoff die beiden Körper getrennt werden, können erst im Theile „Chlor“ besprochen werden.

Wir werden dabei auch sehen, daß überhaupt alle Verfahren, bei denen der Salmiak aus den Mutterlaugen in fester Form ausgeschieden werden muß, auf große Schwierigkeiten stoßen.

Combination der einzelnen Apparate der Ammoniaksodafabrikation zu einem Systeme.

Wir haben früher schon mehrmals Combinationen der einzelnen Apparate zu ganzen Systemen, wie sie von verschiedenen Erfindern beschrieben werden, kurz erwähnt. Es folge hier die Beschreibung einer solchen Combination, wie sie in den großen Fabriken nach dem Solvay-Systeme angewendet wird, und wie sie mit den nöthigen Abänderungen auch für andere Methoden gebraucht werden kann.

Wir beginnen mit dem Kalkofen (S. 35 ff.), zu dem ein mechanischer Aufzug für Kalkstein und Koks, sowie unten eine Rollbahn für Abfuhr des Kalks gehört. Der letztere wird in Eisenwagen weggefahren und in ein tiefer stehendes Kalklöschgefäß gestürzt, aus dem die Kalkmilch wieder in ein noch tiefer angebrachtes Sammelgefäß fließt, um daraus nach Bedarf durch eine Pumpe den Ammoniakdestillationsapparaten zugeführt zu werden.

Oben aus dem Kalkofen tritt das Kohlensäuregas in einen oder zwei Waschapparate (S. 43), um es von Staub und schwefliger Säure zu befreien und abzukühlen, und dann in die Luftpumpe (S. 45). Wenn die diese Pumpe treibende Maschine mit Condensation arbeitet, so hat sie natürlich keinen Abdampf; anderenfalls geht der Abdampf sowohl des Luftcompressers, als auch der Vacuumpumpe u. s. w. in den Ammoniakdestillirapparat zur Heizung desselben. Das aus der Luftpumpe kommende, comprimirte und dadurch wieder erhitzte Kohlensäuregas geht durch einen Kühler (meist mit innerer Wassereinspritzung arbeitend) und dann in den Bicarbonatfällapparat, mit Abzweigungen zum Heben von Flüssigkeiten u. s. w. Das reinere Kohlensäuregas von den Bicarbonattrockenapparaten

wird häufig gar nicht besonders gehalten, sondern der Einfachheit wegen dem Kalkofengase gleich beigemischt.

Andererseits wird die (nöthigenfalls schon vorher von Erdsalzen gereinigte) Salzsoole zunächst zum Speisen der Wascher (S. 32 u. 68) für alle irgend ammoniakhaltigen Gase gebraucht, ehe man sie in die äußere Luft entläßt, also z. B. aus den Ammoniakabsorbern selbst, den Fällthürmen, den Filtern, zuweilen auch von den Bicarbonattrocknern. Dann, ohne sie erst vorher vom Niederschlag zu befreien, kommt sie in die von außen gekühlten Ammoniakabsorber (S. 25), um dort mit gekühltem Ammoniakgas (s. u.) gesättigt zu werden. Aus diesen wird das Gas durch eine Vacuumpumpe abgesogen (S. 108 u. 109), zwischen welcher und dem Absorber aber immer noch ein mit frischer Soole gespeister Wascher und besser noch ein anderer, mit reinem Wasser oder Schwefelsäure gespeister Wascher eingeschaltet ist. Das Vacuum kann bis auf 300 mm Quecksilber gesteigert werden, um den Druck in den Absorptions- und Waschapparaten zu überwinden und schließlich doch noch den Ammoniakdestillationsapparat zu entlasten. Die schwachen (nicht kochsalzhaltigen) Waschwässer, die hier und anderwärts entstehen, werden am besten in einer besonderen Colonne ihres Ammoniaks beraubt, das natürlich in den Proceß zurückkehrt.

Die ammoniakalische Salzsoole kommt nun zunächst in hinreichend große Klärapparate (S. 27), von denen sie zwei oder mehr hintereinander passirt, und wird dann in einem außen mit Wasser berieselten ausgedehnten Röhrensysteme einer energischen Kühlung (S. 33) unterworfen, worauf sie in den ersten Carbonisirungsapparat eintritt, in dem die Umwandlung mittelst Kalkofengas aus der Luftpumpe wesentlich bis zur Bildung von normalem Ammoniumcarbonat vorgeht und mithin noch keine Fällung stattfindet. Dieser Apparat, der viel kleiner als der Fällthurm sein kann (S. 54), wird gut gekühlt, und auch die daraus abfließende Lauge noch abgekühlt. Diese wird nun in den zweiten Carbonisirungsapparat, nämlich den großen Fällthurm (S. 49), in drei Viertel oder vier Fünftel seiner Höhe eingepumpt und dort mit Kohlensäure aus der Luftpumpe bis zur Sättigung behandelt. Das aus beiden Carbonisirungsapparaten entweichende Gas wird, wie oben erwähnt, durch Waschen mit frischer Salzsoole und dann mit ein wenig Schwefelsäure des Ammoniaks beraubt und geht dann in die Luft.

Der Brei von festem Bicarbonat und Salmiaklösung geht nun auf die Vacuumfilter (S. 69), die am besten unmittelbar über den Trockenapparaten angebracht sind, so daß das Bicarbonat nach dem Absaugen und Auswaschen unmittelbar in diese Apparate eingeworfen werden kann. Diese Filter können durch dasselbe Vacuum wie die Absorber (s. o.) bedient werden.

Die Trockenapparate (Thelen-Pfannen, S. 80) empfangen, wie erwähnt, das feuchte Bicarbonat und liefern es nach dem Trocknen und Reduciren auf den Zustand von normalem Carbonat (Soda) entweder direct zur Verpackung ab, oder aber, falls dichte Soda gemacht werden soll, an einen Mactear-Ofen (S. 87), auf den die Soda durch Hebewerke gebracht wird. Die CO_2- und NH_3-haltigen Dämpfe aus den Thelen-Pfannen werden erst durch Abkühlen des meisten Wassers und Ammoniaks beraubt; die hier entstehende Flüssigkeit geht zu

den schwachen Ammoniaklaugen. Dann geht das (jetzt auch gekühlte) Gas noch durch mit Wasser oder schwacher Schwefelsäure berieselte Koksscrubber und wird schließlich der großen Luftpumpe zugeführt, wo es meist einfach dem Kalkofengase beigemengt wird (s. o.).

Die von den Vacuumfiltern kommende Salmiaklauge mit Waschwässern sammelt sich in einem Reservoir, aus dem sie oben auf die Ammoniakdestillircolonne (S. 99) gepumpt wird, in deren oberem Theile das kohlensaure Ammoniak durch Dampf allein, im unteren Theile das bis dahin als salzsaures Salz vorhandene Ammoniak durch Dampf und Kalk ausgetrieben wird. Der zur Heizung dienende Dampf ist entweder Maschinendampf (bei Hochdruckmaschinen) oder directer Kesseldampf oder beides. Das Abwasser (Chlorcalcium und Chlornatrium) geht in die Schlammklärapparate und dann fort (S. 109). Das oben aus der Colonne austretende Gemenge von Dämpfen wird gekühlt (S. 109), wozu Rohrsysteme mit Wasserkühlung dienen; die sich hier condensirende Flüssigkeit geht in eine Ammoniakcolonne zurück. Das aus dem Kühler austretende Gemenge von Ammoniak und etwas Kohlensäure geht in den Ammoniakabsorber, womit der Kreislauf beendigt ist.

Siebentes Capitel.

Analysen, Kosten, Statistik.

Zusammensetzung der Ammoniaksoda.

Ihrer Entstehungsart nach muß die Ammoniaksoda viel reiner als gewöhnliche, nicht von den Mutterlaugen befreite, Leblanc-Soda sein. Sie kann zunächst unmöglich Aetznatron oder Schwefelnatrium (Sulfit, Thiosulfat) enthalten; im Gegentheil findet sich darin meist ein wenig mehr CO_2 als dem Na_2CO_3 entspricht. Eisen, Thonerde und Kieselsäure können nur in höchst unbedeutenden Mengen bei der Calcinirung aus den Gezähen und dem Ofenherde hinzukommen. Natriumsulfat ist stets sehr wenig vorhanden (zu wenig für Krystallsoda, vergl. oben S. 89 und Bd. II, S. 605). Die einzig nennenswerthe Verunreinigung ist Chlornatrium. Seit vielen Jahren garantiren die Fabriken einen Titer von 98 bis 99 Proc.; in England nennt man dies 58° (vergl. Bd. II, S. 93 über die in verschiedenen Ländern üblichen Grade).

Folgendes sind ältere Analysen (vor 1880) von Ammoniaksoda, die großentheils wegen Anziehung von Feuchtigkeit etwas zu schwach ausgefallen sind:

	Solvay'sche			englische		Boulouvard'sche
	List	R. Wagner	Hanrez	Pattinson	Benrath	Naville
Natriumcarbonat .	96,23	95,65	99,438	98,72	93,84	94,80
Chlornatrium . .	0,64	3,22	0,21	0,54	1,17	1,27
Natriumsulfat . .	0,02	0,31	—	0,20	0,47	—

	Solvay'sche			englische		Boulouvard'sche
	List	R. Wagner	Hanrez	Pattinson	Benrath	Naville
Magnesiumcarbonat	Spur	—	—	0,04	0,17	0,09
Calciumcarbonat .	—	—	Spur	0,13	0,16	Spur
Eisenoxyd	—	0,07	—	0,01	0,016	Spur
Thonerde	—	—	Spur	0,01	0,10	0,09
Kieselsäure . . .	—	—	0,04	0,09	—	
Unlösliches anderer Art	—	—	—	—	0,23	—
Wasser	3,11	0,55	0,31	0,32	3,74	3,75

Für die Analyse der Handelssoda gelten die Bd. II, S. 86 ff. gegebenen ausführlichen Vorschriften, mit den durch die Natur des Ammoniaksodaverfahrens gegebenen Abweichungen. Es ist also natürlich unnöthig, auf Aetznatron, Schwefelnatrium oder Natriumsulfit zu prüfen. Meist genügt die Titrirung auf Soda vollständig allen Ansprüchen. Zuweilen wird man Bicarbonatkohlensäure, nach Bd. II, S. 99, und Ammoniak bestimmen müssen, letzteres durch längeres Glühen im Luftstrome unter Einleiten des Gases in Normalsalzsäure.

Wenn man absichtlich „kaustisches Sodasalz“, wie es namentlich in Frankreich sehr beliebt ist, aus Ammoniaksoda darstellen will, so muß man dafür besondere Verfahren anwenden; eine Beschreibung von solchen findet sich in Bd. II, S. 572; vergl. auch oben S. 84. Die französischen Seifensieder verlangen geradezu eine theilweise kaustische Soda. Selbst die kleine, in gut calcinirter Leblanc-Soda vorkommende Menge von Aetznatron mag bei Schmelzprocessen gute Dienste leisten, weil sie die Schmelzbarkeit der Soda erhöht, und dies mag einer der Gründe sein, warum man für Schmelzprocesse die Leblanc-Soda vorzieht (s. u.).

Eine der Ammoniaksoda der Natur ihrer Darstellung nach anhaftende Eigenschaft ist ihre der Leblanc-Soda gegenüber geringere Dichte. Gewöhnliche calcinirte Leblanc-Soda hat eine mittlere Dichte von etwa 1,2 (vergl. Bd. II, S. 95), Ammoniaksoda dagegen, wenn nicht auf besonderem Wege dichter gemacht, nur 0,7 bis 0,8. Diese größere Porosität der Ammoniaksoda ist für viele Verwendungen derselben nicht nur kein Nachtheil, sondern geradezu ein Vortheil, namentlich da, wo die Soda aufgelöst werden soll, was bei poröserer Waare natürlich leichter von Statten geht.

Im Allgemeinen überwiegen jedoch bei der geringeren Dichte die Nachtheile. Von vornherein braucht man wegen des größeren Volums um etwa 50 Proc. mehr Faßraum. Dies vergrößert nicht nur die Kosten der Verpackung, sondern auch bei überseeischem Transport diejenigen der Fracht, da diese in Seeschiffen nicht nach Gewicht, sondern nach Raum bezahlt wird. Dadurch vertheuert sich z. B. die nach Amerika geschickte Soda so erheblich, daß gerade dies die S. 87 beschriebenen Verfahren zur künstlichen Verdichtung der Ammoniaksoda hervorgerufen hat, die jedoch nie zu einem der Leblanc-Soda an Dichte ganz gleichkommenden Producte führen. Im europäischen Handel ist dieser Uebelstand von geringerer Bedeutung, vor allem seitdem man die Ammoniaksoda sehr allgemein in Säcken, statt in Fässern verpackt (S. 89).

Erheblicher ſcheint der Vorwurf, daß die Ammoniakſoda wegen ihrer Lockerheit für Schmelzproceſſe der Leblanc-Soda nachſtehe. Die Glashäfen, Ultramarinmuffeln ꝛc. können in Folge deſſen nicht ſo viel Beſchickung aufnehmen; man kann alſo im gleichen Raume nicht ſo viel Product machen, und verbraucht auch darum viel mehr Brennmaterial, weil die Wärmeleitungsfähigkeit bei der größeren Poroſität geringer iſt. In Bezug auf Glas iſt der hieraus entſpringende Nachtheil von competenten Seiten beſtritten worden; da, wo das Glas nicht in Häfen, ſondern in den Siemens'ſchen Wannen geſchmolzen wird, dürfte er in der That der Natur der Sache nach überhaupt nicht fühlbar ſein. Eher mag man es hier ſpüren, daß von der leichteren Ammoniakſoda durch die Feuergaſe mehr mechaniſch weggeführt wird.

Bei Ultramarin ſcheint aber, wie man es auch verſtehen kann, die größere Poroſität allerdings ein Fehler zu ſein. Der Ultramarinfabrikant muß ohnehin ſeine Miſchung möglichſt mechaniſch verdichten, ehe ſie in die Muffel kommt, und dies wird ihm bei Ammoniakſoda nicht ſo leicht, wie bei Leblanc-Soda werden. Deshalb zahlen die Ultramarinfabrikanten auch einen höheren Preis für die letztere, wie Fr. Curtius (Chem. Ind. 1879, S. 116) hervorhebt, der geradezu ſagt: „Mit Ammoniakſoda können wir kein Ultramarin machen". Die Gründe hiervon wurden von Fürſtenau (Chem.-Ztg. 1879, S. 441) genauer unterſucht. Er zeigte, daß gewöhnliche (nicht künſtlich verdichtete) Ammoniakſoda ſchon beim Erhitzen auf der Spirituslampe ganz bedeutend (bis 50 Proc.) ſchwindet, während ſtark verdichtete Ammoniakſoda oder gewöhnliche Leblanc-Soda ihr Volum nicht verändert. Die Schwindung mancher Sorten von Ammoniakſoda kann durch Beimiſchung von Leblanc-Soda unſchädlich gemacht werden; bei anderen Sorten geht dies aber nicht an. Es entſtehen dann in den Ultramarinmuffeln bis zu 2 cm breite Spalten in der Maſſe, an deren Rändern, in Folge des unvermeidlichen Luftzutrittes die Waare violett, roth, oder gar weiß wird, während ſie im Inneren, in Folge der ſchlechten Wärmeleitung, umgekehrt noch grünlich bleibt. In Häfen (Tiegeln) thut dies nicht ſo großen Schaden, doch wird auch hier die Productionskraft in gleichen Räumen bedeutend vermindert.

Auch den größeren Kochſalzgehalt der Ammoniakſoda hat man ihr vorgeworfen und behauptet, daß dieſer ihr für manche Verwendungen, z. B. gerade auch für die Ultramarinfabrikation ſchade. Dies mag für die erſte Zeit der Ammoniakſodafabrikation zugetroffen ſein, aber ſicherlich nicht mehr, ſeitdem dieſe (wie ſchon längſt) mit einem garantirten Minimalgehalt von 98 Proc. in den Handel kommt, während die gewöhnliche Leblanc-Soda früher doch auch ſchon 2 Proc. Kochſalz enthielt. Ilgen (Polyt. Journ. 232, 177) behauptet, daß man durch Beimengung von Sulfat (wie es ſtets in der Leblanc-Soda vorkommt) und durch eigenthümliche Handgriffe beim Miſchen der Materialien (wahrſcheinlich beſſere mechaniſche Verdichtung) alle Nachtheile der Ammoniakſoda für Ultramarinfabrikation vermeiden könne. Notoriſch verwendet man heutzutage für dieſe ſehr viel Ammoniakſoda (wohl meiſt die dichteſten erhältlichen Sorten), wenn auch für die beſten Sorten Ultramarin vielleicht noch Leblanc-Soda vorgezogen wird.

Anlagekosten.

Für die älteren Apparate rechnet man, nach Solvay's eigenen Angaben, ein Anlagecapital von 40 000 Frcs. für jede täglich zu producirende Tonne Soda. Nach zuverlässigen Privatnachrichten muß man diese Summe als zu niedrig annehmen und für die meisten Orte, einschließlich Grund und Boden, je 60 000 Frcs. pro Tonne rechnen.

Bei den älteren Solvay-Apparaten rechnet man pro Thurm zweieinhalb Tonnen Soda in 24 Stunden, also für ein „Element“, d. h. sieben Thürme (wovon einer zur Reserve dient) mit sechs Auflösern, sechs Destillationsgefäßen und zwei Kalköfen, je 15 Tonnen. Die neuen Apparate in Winnington produciren 60 Tonnen pro „Element“.

Nach einem mir vorliegenden italienischen Prospecte über eine bei Triest zu errichtende Fabrik nach dem System von Boulouvard (S. 29, 60, 72, 85) sollte die Einrichtung für eine Erzeugung von 4000 Tonnen Soda im Jahre kosten:

	Frcs.
Apparate zur Bereitung der ammoniakalischen Salzlösung	28 000
„ „ Fällung mit Kohlensäure	52 000
„ „ Filtration des Bicarbonats	48 000
„ zum Calciniren desselben	33 000
Mahlen des Productes	5 000
Regeneration des Ammoniaks	54 000
Gas- und Wasserpumpen	86 000
Dampfkessel	21 000
Kalköfen mit Zubehör	11 000
Kamin	5 000
Gasbeleuchtung	6 000
Werkstätten	10 000
Für Modification in den Fabrikaten (?)	50 000
Honorar und Reisekosten der Ingenieure ꝛc.	12 500
	421 500
Dazu Betriebscapital	188 500
	610 000

(Ich vermisse z. B. Lagerhaus, Geschäftsgebäude, Laboratorium.)

Gestehungskosten.

Die folgende Preisaufstellung, welche Solvay 1874 selbst gegeben hat, bezieht sich auf eine, heute als sehr klein zu bezeichnende, Jahresdarstellung von 3000 Tonnen, und zeigt auch sonst nur, wie große Fortschritte man seither gemacht hat, besonders was den Ammoniakverlust betrifft (um so mehr, als sie wohl für damals noch allzu günstig war!). 1000 kg calcinirte 98/99 Soda soll danach erfordern:

			pro Tonne			
1942	kg	Steinsalz	zu 21	Frcs.	= 40,78	Frcs.
87,5	„	schwefels. Ammoniak .	„ 350	„	= 30,60	„
2155	„	Kalkstein	„ 2,50	„	= 5,39	„
1698	„	Steinkohlen . . .	„ 23	„	= 39,05	„
258	„	Koks	„ 40	„	= 10,32	„
Arbeitslohn					15,00	„
Reparaturen					11,00	„
Generalkosten und Amortisation					15,00	„
Verpackung in Fässer					13,42	„
					180,56	Frcs.
Patent-Licenzgebühr					30,00	„
					210,56	Frcs.

Die folgenden, sämmtlich von Honigmann herrührenden Angaben über die bei seinem Verfahren gebrauchten Mengen stammen aus den 70er Jahren.

Nach (früheren) Zeitungsanzeigen von Honigmann sollte das Anlagecapital einer Fabrik, welche täglich fünf Tonnen calcinirte Soda von 90 Proc. liefert, 90 000 Mk. betragen; zu 100 Ctr. Soda sollten erforderlich sein a. nach seinen früheren Zeitungsanzeigen für 90proc. Soda, b. nach späteren für 95proc. Soda, in beiden Fällen als Maximum, c. als wirklicher Durchschnitt für 98proc. Soda; d. und e. nach E. Kopp (Wurtz, Dictionn. de Chimie 4, 1562); f. nach direct von Herrn Honigmann im April 1878 erhaltenen Angaben:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	
Steinsalz	200	190	175	180	200	250	Ctr.
Steinkohle	200	175	150	129	250	250	„
Koks	—	—	—	72	50	45	„
Kalkstein	150	140	130	135	100	140	„
Schwefelsäure von 50° B. .	10	8	6	—	10	—	„
Salmiak	5	4	3	3,5	4 bis 4,5	5	„
Arbeiter	—	20	—	—	—	—	

Die Arbeiter vertheilen sich wie folgt: je ein Arbeiter bei Tag und bei Nacht am Apparate, ebensoviel an den Maschinen, ebensoviel an den Dampfkesseln, je zwei an den Centrifugen, ebensoviel an zwei Calciniröfen, drei bei Tage und einer bei Nacht an dem Kalkofen, einer bei Tage für das Kalklöschen. In Summa 11 Arbeiter bei Tage und acht bei der Nacht. Das Heran- und Fortschaffen der Materialien besorgt ein Unternehmer mit neun Arbeitern.

Die Dampfkesselanlage für die ölige Production von fünf Tonnen pro Tag hat 180 qm Heizfläche. Die Wiedergewinnung des Ammoniaks geschieht durch den Abdampf der Maschinen.

Die in der ersten Auflage, Bd. II, S. 662 angegebenen Aufstellungen von Pollacsek sollen hier nicht wiederholt werden, da sein Verfahren zwar an einigen Orten eingeführt, aber nach kurzem Betriebe wieder aufgegeben worden ist.

Schreib (Chem.-Ztg. 1890, S. 496) beziffert die Anlagekosten eines Systems zur Darstellung von fünf Tonnen Soda pro Tag mit Apparaten einfacher Construction (nach einem a. a. O. skizzirten Schema) auf 100 000 Mk., bei zehn Tonnen pro Tag auf 160 000 Mk. Die Herstellungskosten berechnet er „unter günstigen Bedingungen“ in doppelter Art, nämlich A für den Fall, daß das Salz billig ist, B für den Fall, daß das Salz theuer ist und man daran sparen muß, was mehr Kohlen und Apparate, also höhere Verzinsung erfordert. 100 kg 98 proc. Soda erfordern:

	A			B		
	kg	Preis pro 100 kg	Mk.	kg	Preis pro 100 kg	Mk.
Salz	220	0,40 Mk.	= 0,88	180	1,00 Mk.	= 1,80
Kohlen	110	0,90 „	= 0,99	130	0,90 „	= 1,17
Kalkstein	180	0,20 „	= 0,36	180	0,20 „	= 0,36
Koks	25	1,00 „	= 0,25	25	1,00 „	= 0,25
Ammonsulfat	4	25 „	= 1,00	4	25 „	= 1,00
Arbeit und Aufsicht			1,10			1,10
Verzinsung und Amortisation			0,80			0,90
			5,38			6,58

Später machte Schreib (Chem.-Ztg. 1892, S. 693) folgende Angaben über den früheren und jetzigen Verbrauch an Materialien für 100 kg Soda.

	Früher	Jetzt	
Salz	250	zwischen 170—240,	durchschnittlich 210
Kalkstein	220	„ 150—190,	„ 170
Kohlen und Koks	200	„ 150—190,	„ 160
Ammonsulfat	4	„ 1— 3,	„ 2

Er erwähnt, daß manche Fabriken sicher bis auf 1 Proc. Ammoniumsulfat herunterkommen. Die aus Jurisch's Analysen von Abwässern (S. 112) herauszurechnenden enormen Verlustziffern (z. B. 400 Salz auf 100 Soda) sind sicher auf schlechte Probenziehung zurückzuführen; aber ebenso wenig Vertrauen verdienen die anderweitig von Jurisch angeführten niedrigen Zahlen (z. B. 160 Salz in einer französischen Fabrik).

In einer neueren Veröffentlichung (Chem.-Ztg. 1894, S. 1951) macht Schreib folgende Zusammenstellung, wobei die erste Spalte die von ihm a. a. O. als der Berechnung nach möglichen Zahlen, die zweite, die in der Praxis unter den besten bekannten Umständen an einzelnen Orten wirklich erreichten (aber, wie er meint, in keiner einzigen Fabrik sämmtlich realisirten) Mengen von Materialien für 100 kg Soda bedeuten:

	Berechnet	Günstigste Praxis
Koks	6,5 kg	8 kg
Kalkstein	120 „	170 „
Kalk	60 „	85 „
Salz	170 „	190 „
Kohlen	50 „	90 „
Ammoniumsulfat	0,75 „	0,75 „

	Berechnet		Günſtigſte Praxis	
Kalkofengas	90	cbm	140	cbm
Ammoniakaliſche Soole	0,62	„	0,82	„
Endlauge von der Deſtillation	1,20	„	1,70	„
Pferdeſtärken	0,7		1,1	

Hierauf gründet er folgende Aufſtellung der Geſtehungskoſten:

		Berechnet		Günſtigſte Praxis	
	Mk.	kg	Mk.	kg	Mk.
Salz . . . . zu	0,40	170 =	0,68	190 =	0,76
Kalkſtein . . . „	0,20	120 =	0,24	170 =	0,34
Koks . . . . „	1,80	8 =	0,15	14 =	0,25
Kohle . . . . „	1,30	50 =	0,65	90 =	1,17
Ammoniumſulfat. „	28,00	3/4 =	0,21	3/4 =	0,21
Arbeit und Aufſicht .			0,70		0,80
Reparaturen . . .			0,40		0,40
Diverſe			0,30		0,30
Amortiſation . . .			0,90		0,90
Verwaltungskoſten .			0,50		0,50
Packung			0,15		0,15
			4,88		5,78

Zu dem oben S. 121 erwähnten Proſpect werden die Geſtehungskoſten für 100 kg Soda nach dem Verfahren von Boulouvard für die Gegend von Trieſt folgendermaßen angegeben (i. J. 1882):

	Frcs. pro Tonne	Frcs.	
175 kg Salz	10	1,75	
120 „ dortige Kohle	17	2,04	
40 „ engliſche Kohle . . .	30	1,20	
10 „ Koks	30	0,30	
80 „ Kalkſtein	3	0,24	
25 „ Kalk	15	0,37	
5 „ Ammonſulfat	500	2,50	
			8,40 Frcs.
Arbeitslohn für Fabrikation und Reparaturen . .			2,25 „
Verpackung			1,35 „
Materialien für Reparaturen			0,25 „
Generalkoſten			0,50 „
			12,75 Frcs.

Dieſer Anſchlag bezieht ſich auf eine Jahresproduction von 4000 Tonnen; bei nur 2500 Tonnen ſollen die Geſtehungskoſten auf 14 Frcs. ſteigen. (Für jene Zeit ſind die Mengen der Materialien, mit Ausnahme des Ammoniaks, auffallend niedrig angeſetzt.)

Folgendes ſind die wirklichen Geſtehungskoſten von 100 kg 98procentiger Ammoniakſoda (entnommen den Büchern einer mitteleuropäiſchen Fabrik, die nicht

nach Solvay's System arbeitet, sondern den Honigmann'schen ähnliche Apparate hat).

	1880			1885			1891		
	Production 4000 T.			Production 8000 T.			Production 10000 T.		
	Menge Frcs.	Preis Frcs.	Betrag Frcs.	Menge kg	Preis Frcs.	Betrag Frcs.	Menge kg	Preis Frcs.	Betrag Frcs.
Ammoniak (NH_3)	1,244	2220	2,74	0,85	1750	1,50	0,75	1180	0,89
Salzsoole . . .	—	—	0,02	—	—	0,03	—	—	0,04
Salz	16,47	15,50	0,25	28,96	15,50	0,45	0,12	15,00	0,02
Kalkstein	202,19	8,29	1,67	185	5,80	1,08	180,43	4,24	0,76
Kohle	153,47	18,50	2,85	183	9,50	1,74	79,90	21,02	1,68
Koks	53,30	24,00	1,28	53,80	18,50	1,00	44,79	26,00	1,16
Schwefelsäure . .	6,18	40,23	0,24	7,82	37,38	0,29	7,02	32,50	0,23
Arbeitslohn . .			1,75			1,41			0,99
Reparaturen . .			1,25			0,80			0,80
Generalkosten . .			2,00			1,00			1,00
Amortisation .			1,25			1,25			1,25
Verpackung . .			1,58			0,39			0,35
			16,88			10,94			9,17

Man erkennt aus Obigem in höchst lehrreicher Weise die enormen, in der wirklichen Praxis erreichten Fortschritte zwischen 1880 und 1891. Bei den heutigen Preisen wäre aber jene Fabrik auch mit ihren letzten Gestehungskosten nicht mehr concurrenzfähig. Ende 1894 konnte man bei einer gut arbeitenden Fabrik etwa auf folgende Beträge für 100 kg Soda rechnen, wobei das Salz als gekauftes angenommen wird und deshalb etwas mehr als bei Soole gespart wird:

200 kg Salz (99 Proc.),
85 „ Kohlen (gute Qualität),
110 „ Kalkstein (98 Proc.),
15 „ Koks,
$1^1/_4$ „ Ammonsulfat,
Arbeitslohn . . . . 1,— Mk.,
Reparaturen . . . . —,70 „
Beleuchtung, Wasser, Diverse . . . . . —,30 „
Generalkosten, sehr wechselnd, etwa . . . —,50 „

Die Kosten von kaustischer Soda aus Ammoniaksoda sind Bd. II, S. 700 angegeben worden.

Im Chemical Trade Journal, November 1894 (15, 270) findet sich eine vergleichende Kostenberechnung für Ammoniaksoda und Leblanc-Soda im Districte von Lancashire, die man freilich mit aller Vorsicht wird aufnehmen

müssen, und die schon darum sehr begrenzten Werth hat, weil nicht Mengen, sondern nur Preise angegeben sind.

	Kosten pro Tonne					
	58° Ammoniaksoda			55° Leblanc-Soda		
	£	s	d	£	s	d
Soole, mit Pumpen ꝛc. . .	0	0	9	—	—	—
Kalkstein	0	4	6	0	6	6
Kohlen	0	9	0	0	13	9
Koks	0	1	3	0	0	0
Verlust an Ammoniak . .	0	6	0	0	0	0
Arbeitslohn	0	14	3	0	14	0
Direction, Laboratorium, Bureau	0	3	6	0	2	0
Reparaturen (Arbeit und Materialien)	0	5	6	0	4	6
Generalkosten	0	14	0	0	4	6
Sulfat	0	0	0	0	16	8
	2	18	9	3	1	11

Hierbei ist für Leblanc-Soda das Sulfat zu dem niedrigen Preise von 11 s die Tonne angesetzt, jedenfalls weil der Werth der Salzsäure abgezogen wurde.

Faßbender (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 263) berechnet für eine Tagesproduction von 10 Tonnen Ammoniaksoda folgende Pferdekräfte und Dampfmengen:

	Indicirte Pferdekräfte	Destillationsbetrieb			
		mit Vacuum		ohne Vacuum	
		Dampfverbrauch kg	Dampfabgabe kg	Dampfverbrauch kg	Dampfabgabe kg
Kohlensäure-Compressor . .	56,6	1 244	858	1 538	1 096
Destillations-Vacuumpumpe .	18	500	322	—	—
Filtrations-Vacuumpumpe . Calcinations-Vacuumpumpe . Soolepumpe . . . . Diverse Maschinen u. Transmissionsreibung	40	814	610	1 013	783
Wasserpumpe	6,4	192	138	236	171
Steinaufzug, Kalkmilchelevator, Rührgebläse	—	170	—	170	—
Condensation in Dampfröhren und überkochendes Kesselwasser	—	250	—	250	—
	121,0	3 170	1 923	3207	2 050

(Für die Hauptposten dieser Berechnung sind im Texte früher schon Einzelheiten gegeben worden.)

Schreib (Chem.-Ztg. 1894, S. 1950) giebt, ebenfalls für 10 Tonnen Soda, viel geringere Maschinenkräfte an, nämlich:

	Pferdekräfte
Compressor für Kalkofengas, Leistung 8 cbm pro Minute, gegen 2,2 Atmosphären zu pressen	20
Compressor für Calcinirofenkohlensäure, 4 cbm pro Minute, gegen 2,5 Atmosphären zu pressen	12
Vacuumpumpe für die Filter	4
Wasserpumpe	6
Kleine Pumpen für Soole, Kalkmilch ꝛc.	2
Maschine für den Thelen-Ofen	4
Kalkstein- und Koksaufzug	2
Diverse Elevatoren	1
Mühle	6
Transmissionsreibung	13
	70

Er rechnet, falls diese Kraft durch eine Centralmaschine mit Condensation geliefert wird, 1 kg Kohle pro Pferdekraft-Stunde, also 1680 kg in 24 Stunden, dazu directen Dampf für die Ammoniakdestillation 3316 kg Kohle, zusammen rund 5000 kg. Kocht man mit dem Abdampf der Maschinen, so muß man bei einem Gegendruck von 2,5 Atmosphären $2^1/_4$ kg Kohle pro Pferdekraft-Stunde rechnen, also zusammen 3780 kg. Da man nicht so viel Dampf zum Destilliren braucht, so kann man den Dampf von 60 Pferdekraft-Stunden hierzu benutzen, und die übrigen 10 Pferdekraft-Stunden mit Condensation betreiben, was auf 3500 kg Kohle führt. [Diese Rechnung leidet daran, daß man wohl nirgendwo alle die kleinen Maschinen von einer Centralmaschine aus treibt, und den Abdampf der verschiedenen kleinen Pumpmaschinen ꝛc. kaum ausnutzen kann. Obige Zahlen stellen mithin Minima vor.]

Die Reparaturen in Ammoniaksodafabriken sind sehr bedeutend, da das Ammoniak die Eisenapparate und alle Maschinentheile stark angreift. Auch Kautschukplatten ꝛc. müssen fortwährend ausgewechselt werden. Jedes Sparen in dieser Beziehung rächt sich durch große Ammoniakverluste. Man sollte bei allen mit dem Ammoniak in Berührung stehenden Apparaten eine 20 procentige Amortisation annehmen.

Statistik.

Die für die Ammoniaksoda in England verbrauchte Menge von Salz betrug im Jahre

1884	80 759	Tonnen,
1885	115 032	„
1886	137 220	„
1887	158 636	„

1888	212 181 Tonnen,
1889	219 279 „
1890	252 260 „
1891	278 528 „
1892	304 897 „
1893	349 609 „

Die Production der weitaus größten englischen Firma (Brunner, Mond u. Co.), welche 1875 nur 2500 Tonnen betrug, war 1892 auf 169 000 Tonnen angewachsen.

Bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung 1889 gab die Vereinigung der Solvay-Fabriken folgende Zahlen für ihre Fabrikation von Soda in verschiedenen Ländern:

Belgien	17 000 Tonnen,
Frankreich	100 000 „
England	125 000 „
Deutschland	100 000 „
Rußland	17 000 „
Nordamerika	60 000 „
Oesterreich	11 000 „
	430 000 Tonnen.

Diese Zahlen, welche ja nicht einmal die Production von Ammoniaksoda in den außerhalb des Solvay-Cartells stehenden Fabriken einbegreifen, scheinen denn doch für jene Periode (also Ende 1888) nicht unerheblich nach oben abgerundet zu sein, wenn sie auch heute wohl erheblich übertroffen sein mögen. In Frankreich wurden z. B. 1887 nach amtlichen Angaben nur 152 202 Tonnen, 1888 155 902 Tonnen Salz für Ammoniaksoda im Ganzen, also einschließlich der nicht dem Solvay-Cartell angehörigen Fabriken, verbraucht, was sicher weniger als 80 000 Tonnen Soda ergeben würde. Für 1892 giebt Haller in seinem Chicagoer Ausstellungsberichte allerdings für Varangéville 110 000 bis 120 000 Tonnen Soda an, wozu noch etwa 30 000 Tonnen aus anderen Fabriken des Departements Meurthe-et-Moselle kommen. Auch sonst bestehen in Frankreich einige (kleinere) Ammoniaksodafabriken zu Giraud, Sorgues, St. Denis und Lille.

In Deutschland bestanden 1892 folgende Ammoniaksodafabriken: Bernburg, Wyhlen und Saaralben, der Gesellschaft Deutsche Solvay-Werke gehörend; Grevenberg bei Aachen, Duisburg, Heilbronn, Buckau, Staßfurt, Trotha, Dieuze, Montwy bei Inowrazlaw, Salzuflen (nur für eigenen Bedarf arbeitend). Die Fabriken in Rothenfelde und Fürth waren eingegangen.

Die deutsche Production an Soda (berechnet auf 100 Proc. Natriumcarbonat) berechnete Hasenclever 1887 auf 150 000 Tonnen, wovon $^3/_4$ durch das Ammoniakverfahren erzeugt werden. 1890 rechnete er nur noch 30 000 Tonnen Leblanc-Soda und 165 000 Tonnen Ammoniaksoda. Für 1894 rechnet man 210 000 Tonnen Ammoniak (davon 125 000 Tonnen

in den Deutschen Solvay-Werken) und 40 000 Tonnen Leblanc-Soda.

In Nordamerika bestand, außer kleinen Versuchsfabriken, 1893 nur die eine große Solvay-Fabrik zu Syracuse, die 1892 82 000 Tonnen Soda producirte.

Achtes Capitel.

Andere Formen des Ammoniaksodaverfahrens.

Ammoniaksodafabrikation mittelst fertigen Ammoniumbicarbonats.

Auf diesem Principe beruhen mehrere schon sehr früh gemachte Vorschläge. Feste Gestalt gewann jedoch dieses Verfahren erst durch die im Jahre 1878 patentirten Verbesserungen von Th. Schlösing (Franz. Pat. vom 29. Mai 1878; Deutsch. Pat. Nr. 37 347, von 1885).

Da die Patente darüber keine ganz deutliche Auskunft geben und der Oeffentlichkeit sonst darüber nichts übergeben worden ist, so sei hier das Verfahren nach den mündlichen Mittheilungen beschrieben, welche ich 1889 als College Schlösing's bei der Pariser Ausstellungsjury aus seinem eigenen Munde empfangen konnte (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 695).

Das neue Schlösing'sche Verfahren beruht auf folgenden Principien. Wenn man mit einer 9 procentigen Lösung von Ammoniak in Wasser beginnt und eine genügende Menge von Kohlensäure einleitet, so schlägt sich Ammoniumbicarbonat in grobkrystallinischer Form nieder, und zwar ziemlich lange Zeit, so daß man eine große Menge des Ammoniaks in Form von Bicarbonat zur Ausscheidung bringen kann. Dasselbe zeigt sich, wenn man mit einer Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3$, beginnt, obwohl diese natürlich die Kohlensäure nicht so energisch wie freies Ammoniak aufnimmt. Dieser geringeren Energie der Wirkung der Kohlensäure auf eine Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat steht aber eine größere Constanz der Wirkung entgegen. Man kann daher die großen Absorptionsthürme und die damit zusammenhängenden starken Gascompressoren aufgeben und die Operation sehr vereinfachen. Man läßt die Lösung von Ammoniumcarbonat in einem Koksthurme herabrieseln und führt ihr Kalkofen-Kohlensäure (30 proc.) von unten nach oben, also im Gegenstrome, zu; oben entweicht ein Gas mit nur 3 bis 4 Proc. CO_2. Die sonst kaum vermeidliche Verstopfung der Thürme durch ausgeschiedenes Bicarbonat vermeidet man, indem man abwechselnd zwei Thürme anwendet; die schwache Kohlensäure geht durch den einen derselben, welcher mit frischer (noch etwas freies Ammoniak enthaltender) Lösung von Ammoniumcarbonat berieselt wird, wobei die vorher bei Berieselung mit der zweiten Lauge entstandenen Krusten sich immer wieder auflösen. Diese Thürme bestehen aus Holz, 2,5 × 2,5 m weit und 8 m hoch. Die abwechselnde Beschickung derselben hat sich in dem Maße bewährt,

daß nach mehrjährigem Betriebe noch keine Verstopfung eingetreten und keine Reinigung nothwendig geworden ist. Die Lösung wird bei dieser Operation warm, so daß kein Ammoniumbicarbonat auskrystallisirt; aber selbst beim Erkalten würde dies noch nicht in hinreichendem Maße geschehen, weil man die Lösung hier noch nicht stark genug machen kann. Dies geschieht in einem dritten Apparate, welcher die lauwarme Lösung von dem zweiten Thurme empfängt, und hier wendet man zur vollständigen Sättigung reine Kohlensäure an, herstammend von der Destillation der später entstehenden Mutterlaugen, aus denen das Natriumbicarbonat abgeschieden ist.

Diese Mutterlaugen enthalten, außer Salmiak, ganz wie bei dem Solvay-Verfahren, noch ein Drittel des Ammoniumbicarbonats, von welchem nur zwei Drittel sich mit Chlornatrium umsetzen, weil bei diesem Punkte das chemische Gleichgewicht erreicht ist, über welchen hinaus die Umkehr der Reaction eintritt. Man verarbeitet diese Mutterlaugen in eigens eingerichteten Destillationscolonnen mit 30 Kammern; der Kalk tritt (wie gewöhnlich) im unteren Drittel ein, so daß die zehn untersten Kammern mit Kalk, die 20 oberen aber nur mit Dampf (d. h. den von unten aufsteigenden ammoniakhaltigen Dämpfen) arbeiten. Oben wird also Ammoniak und Kohlensäure gleichzeitig ausgetrieben; die Gase werden aber nicht, wie bei Solvay, in einer Kochsalzlösung condensirt, sondern vielmehr in der Mutterlauge von Ammoniummonocarbonat, welches nach dem Auskrystallisiren des Ammoniumbicarbonats bleibt. Die bedeutende hier auftretende Erwärmung wird durch von Kühlwasser durchströmte Bleischlangen unschädlich gemacht. Diese Arbeit verrichtet man in einem dem Gloverthurm ähnlichen Apparate, in welchen oben die Mutterlauge von der Ammoniumbicarbonatkrystallisation einströmt, während unten das von den Ammoniakcolonnen kommende, fast luftfreie Gemenge von Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf eintritt. Hier condensirt sich der größere Theil des Ammoniaks mit nur wenig Kohlensäure; der größere Theil der Kohlensäure, beladen mit einer geringeren Menge von Ammoniak, entweicht oben und wird nun in dem oben erwähnten dritten Apparate zur vollständigen Sättigung der Ammoniumcarbonatlauge verwendet. In diesem Apparate steigt die Temperatur auf 40 bis 45°, und die Lauge wird darin warmgesättigt, so daß sie sofort zur Krystallisation kommen kann. Der betreffende Apparat ist ein mit Rührwerk versehener Cylinder, in welchem ein Brei von krystallinischem Ammoniumbicarbonat und gesättigter Mutterlauge entsteht. Derselbe verstopft sich nie, weil die an den Rührschaufeln sich anhängenden Krystalle beim Einlassen der nächsten Lauge wieder aufgelöst werden.

Das krystallisirte Ammoniumbicarbonat, das mit etwa dem sieben- oder achtfachen Gewichte Flüssigkeit gemengt ist, wird in großen Filtern mit Leinwandboden zurückgehalten, bis immer fünf bis sechs Tonnen davon angesammelt sind, und dann direct ohne Waschen zur Umwandlung von Kochsalz verwendet. Es wird nämlich gleich auf demselben Filter vermittelst eines einfachen Vertheilers mit Kochsalzlösung überrieselt. Hierdurch werden, genau wie bei dem Solvay-Verfahren, zwei Drittel des Kochsalzes und Ammoniumbicarbonats in Natriumbicarbonat umgesetzt, das gleich in fester Form ausgeschieden wird; die unten abfließende Lösung enthält das unzersetzte Kochsalz ($^1/_3$ des Ganzen), das unzer-

setzte Ammoniumbicarbonat (ebenfalls $^1/_3$) und den neu entstandenen Salmiak ($^2/_3$ des Ammoniaks). Die eintretende Reaction verursacht Abkühlung, weshalb man hier etwas erwärmen muß [was jedenfalls behufs Erzielung eines reinen Natriumbicarbonats nothwendig sein wird]. Der auf dem Filter bleibende feste Block von 5 cbm Inhalt, welcher aus Natriumbicarbonat besteht, wird gleich daselbst mit Wasser gewaschen, welches die ihn durchtränkende Mutterlauge verdrängt. Zur Erleichterung der Entfernung des Bicarbonats aus dem Filter war gleich im Anfange ein großes Stück Holz in der Mitte eingesetzt worden; wenn dieses nach Beendigung des Waschens herausgezogen wird, so kann man die Krystallmasse leichter aushauen. Dieselbe wird in einem gewöhnlichen Flammofen calcinirt und werden dadurch die bekannten Nachtheile der von außen geheizten Trocken- und Calcinirapparate vermieden, aber natürlich wird auch die Hälfte der Kohlensäure mit den Rauchgasen verloren, während man diese sonst in ganz reinem Zustande erhalten kann. Immerhin muß man, um die dem Bicarbonat anhängenden kleinen Mengen von Ammoniak zu gewinnen, die Flammofengase durch einen mit Schwefelsäure beschickten Condensator leiten, wozu gerade das von Schlösing erfundene heiße Condensationssystem sich vorzüglich eignet, bei dem der Condensationsthurm auf 100° erhalten wird, um das Ammoniumcarbonat an der Verdichtung zu fester Substanz zu verhindern, und es in Dampfform mit der herunterrieselnden Säure in innigen Contact zu bringen[1]).

[Schlösing gab damals in seinem mündlichen Vortrage zu, daß für den vorliegenden Zweck Apparate nach Art der Thelen'schen Pfannen eigentlich zweckmäßiger als offene Flammöfen seien; aber da er aus seinen Ammoniakapparaten genügend reine Kohlensäure bekomme, so brauche er nichts der Art und könne sich mit den einfachen und billigen Flammöfen begnügen. Mir will scheinen, als ob dies mehr aus Rücksicht auf die höheren Anlagekosten und die Patentgebühren geschehe, und als ob man hier doch das vollkommenere Verfahren vorziehen solle.]

Ein großer Vorzug dieses Systems ist nach Schlösing der, daß es ganz continuirlich wirkt und die periodische Reinigung wegfällt, die bei den Solvay-Thürmen durch Krustenbildung entsteht; da dies nur durch Anwendung von Hitze (Ausdämpfen) geschehen kann, so wird unmittelbar nachher stets etwas schlechtere Soda gemacht, was eben bei seinem System ausgeschlossen ist.

Wie man sieht, fällt bei Schlösing die große Druckpumpe (Gebläsemaschine) des Solvay-Verfahrens fort, und will der Erstere daher mit einem Zehntel der von Solvay beanspruchten mechanischen Kraft auskommen. Den Ammoniakverlust beziffert er auf 0,5 Thle. NH_3 auf 100 Thle. Na_2CO_3. Das

[1]) Für den oben beschriebenen Zweck mag das von Schlösing vorgeschlagene System in der That das richtige sein, gerade aus dem Grunde, weil die Gefahr vorliegt, daß in einem kalten Absorptionsthurme das in fester Form sublimirende Ammoniumcarbonat und die heruntertropfende Schwefelsäure einander gar nicht treffen. Dagegen ist Schlösing's System bei der Salzsäurecondensation, wo es sich um den Contact des Wassers mit in Gasform vorhandenem Chlorwasserstoff handelt, theoretisch ebenso unrichtig, wie es praktisch erfolglos gewesen ist; vergl. Bd. II, S. 253.

Verfahren ist seit längerer Zeit bei Bell Brothers in Middlesborough im Betriebe, wo täglich 22 Tonnen Soda fabricirt werden; eine größere Ausdehnung desselben werde (nach damaliger Auskunft Schlösing's) vermieden, um nicht durch die Concurrenz der so großartigen und großentheils schon amortisirten Fabriken von Brunner, Mond u. Co. erdrückt zu werden

Fig. 79.



[was aber doch verschiedene andere Unternehmungen in England nicht gescheut haben!].

Schlösing ist der Ansicht, daß sein Verfahren weitaus billiger, sowohl in der Anlage als auch im Betriebe, als das Solvay-Verfahren sei. Letzteres sei aber mit so ungeheurem Aufwande an Capital in allen Ländern eingerichtet, daß auf eine längere Reihe von Jahren hin demselben das factische Monopol gesichert sei. Wenn einmal, wie später doch unvermeidlich, die Solvay'schen Apparate abgenutzt und alle einschlagenden Patente abgelaufen seien, so würden

die neu zu begründenden Fabriken jedenfalls sein (Schlösing's) System vorziehen. [Dieses nur nach den veröffentlichten Beschreibungen zu thun, würde allerdings große Bedenken haben, denn die erste (französische) Fabrik, welche das Schlösing'sche System aufzunehmen suchte, hat darauf 600000 Frcs. verwendet, ohne zu einer brauchbaren Anlage zu kommen. Die hier und in England gesammelten Erfahrungen werden naturgemäß geheim gehalten. Selbstverständlich gebe ich auch Obiges nur als Schlösing's, nicht als meine Ansicht wieder, und bemerke nur noch, daß die „Ausnützung der Apparate" keine zu große Rolle spielt, da diese bei dieser Fabrikation doch nach etwa fünf Jahren amortisirt sein sollten; vergl. oben S. 127.]

Fig. 80. Fig. 81.



Der in obiger Beschreibung erwähnte Apparat zur Filtration des Ammoniumbicarbonats und Umwandlung desselben auf dem Filter in Natriumbicarbonat ist nach dem Engl. Pat. Nr. 4025, 1885 in Fig. 79 bis 81 gezeigt. *AA* sind Cylinder, von denen man je zwei durch Oeffnung der Ventile *B* in Verbindung setzt. Im Boden jedes Cylinders ist eine centrale Oeffnung, verschlossen durch einen Deckel, der mit einem hohlen Holzpfeiler *C* verbunden ist. Eine Oeffnung *D* auf einer Seite des Bodens communicirt mit dem Kasten *E*. Ueber dem Boden liegt ein (in der Zeichnung nicht gezeigter) Rost, mit Filtrirtuch bedeckt. Die Cylinder sind mit einem beweglichen Deckel versehen, dessen centrale Oeffnung mit dem Kasten *G* communicirt, durch den die Beschickungen auf die einzelnen Cylinder vertheilt werden. Die Ablagerung der Beschickung in den Cylindern muß mit großer Sorgfalt geschehen. Nachdem genügend Ammoniumbicarbonat eingebracht ist, wird der Deckel des Cylinders durch einen Apparat ersetzt, mittelst dessen man die nun zuzusetzende Flüssigkeit sehr gleichförmig aufbringen kann, nämlich einer kreisförmigen Schüssel, mit spiralig ausgeschnittenem Boden, Fig. 81. Sie ruht

auf Walzen und besitzt eine centrale Büchse, durch welche eine Welle geht, welche auf dem hölzernen Pfeiler *C* ruht und oben eine Seilscheibe trägt. Auf der Welle ist unter der Seilscheibe ein Muff aufgezogen, der an seinem oberen Ende eine zweite Scheibe trägt, und darunter einen Becher, der im Boden vier bis acht Röhren besitzt, welche sich bis zu dem äußeren Rande der Schüssel mit spiraligem Boden erstrecken. Man läßt Salzsoole in den Becher und durch dessen Röhren auf den Rand der Schüssel fließen; die Röhren und die Schüssel drehen sich in umgekehrter Richtung. Auf dem geneigten Boden der Schüssel fließt die Soole nach innen bis zu dem spiraligen Einschnitt, aus dem es mit größter Gleichförmigkeit über die Krystalle heruntertropft. Wenn die Zersetzung beinahe vollständig ist, so läßt man die unten aus dem Cylinder auslaufende Flüssigkeit in einen anderen Behälter laufen und benutzt sie für die nächste Operation. Derselbe Apparat dient zum Waschen mit Wasser. Nach dem Abtropfen wird der centrale Pfeiler entfernt und der Inhalt der Cylinder durch die dadurch freigelassene Oeffnung entleert. Die Masse wird dann genügend zusammenhängend sein, um in die Calciniröfen zu kommen.

Die Umwandlung von festem Chlornatrium durch Lösung von Ammoniumbicarbonat, also der dem vorigen ähnliche Proceß, wurde von Claus, Sulman und Berry patentirt (Deutsch. Pat. Nr. 48267). Man beginnt mit festem Chlornatrium in einem dem Schlösing'schen ähnlichen Gefäße, läßt eine Lösung von Ammoniumcarbonat ein und pumpt dann Kohlensäure bis zur Beendigung der Reaction ein, unter fortwährendem Umrühren.

Ammoniaksodafabrikation im Zusammenhange mit Leuchtgasfabrikation.

Gerlach (Wagner's Jahresbericht 1876, S. 337; ausführlicher Polyt. Journ. **223**, 82) will die Verarbeitung des Gaswassers mit der Ammoniaksodafabrikation verbinden. Das Gaswasser soll destillirt, in dem wesentlich aus Ammoniumcarbonat bestehenden Destillat eine demselben äquivalente Menge Kochsalz aufgelöst und Kohlensäure hineingeleitet werden, so lange Natriumbicarbonat herausfällt; die Lauge enthält kohlensaures Ammoniak, das man abdestillirt, ferner Salmiak und unzersetztes Chlornatrium, die man in geeigneter Weise von einander trennen kann. Das einzig „Neue“ bei diesem Vorschlage scheint die Verwerthung des Salmiaks durch Verkauf, statt durch Regeneration des Ammoniaks zu sein, was aber schon von mehreren der früheren Patentträger beabsichtigt wurde; gerade dadurch wird seine Ausführbarkeit auf die engst möglichen Grenzen beschränkt. Außerdem schlägt Gerlach auch vor, statt mit Chlornatrium das Ammoniumcarbonat mit Natriumsulfat zu behandeln (vergl. unten das Verfahren von Gaskell und Hurter); auch Ammoniumnitrat soll man, mit Hülfe von Chilisalpeter, auf diesem Wege darstellen. Im Original (Polyt. Journ.) finden sich noch Vorschläge zur Trennung der Chloride und Sulfate des Natriums und Ammoniums bei der Concentration und Krystallisation.

Ein englisches Patent von Wallace und Claus (Nr. 272 und 2842, 1877; Chem. News. 38, 263) erstrebt die directe Verbindung der Leuchtgas-

reinigung mit der Ammoniaksodafabrikation. Die Gasreinigung soll, statt mittelst Kalk oder Eisenoxyd, ausschließlich mittelst Ammoniak stattfinden, welches in einer Reihe von eigenthümlich construirten, mit sich kreuzenden dachförmigen Winkeleisen gefüllten Scrubbern angewendet wird; da der Schwefelwasserstoff von der Kohlensäure verdrängt wird, so wird sich das Schwefelammonium in den entfernteren Scrubbern anhäufen, während die ersten (den Retorten nächsten) Scrubber sogar mehr Kohlensäure, als für Ammoniummonocarbonat genügt, enthalten, und daneben nur freien Schwefelwasserstoff. In dieser Flüssigkeit wird Kochsalz aufgelöst und reine Kohlensäure (von der Zersetzung von Bicarbonat herrührend) wird in sie eingeleitet, wobei sich, wie gewöhnlich, die Umsetzung in einem Niederschlage von Natriumbicarbonat und einer Lösung von Salmiak vollzieht. Das erstere wird in geschlossenen Gefäßen erhitzt und die Kohlensäure zu dem oben erwähnten Gebrauche in einem Gasometer aufgesammelt. Die Lösung, welche neben Salmiak noch unzersetztes Kochsalz, Ammoniumbicarbonat und etwas Schwefelammonium enthält, wird gekocht, um letztere Verbindungen auszutreiben, und dann auf heißes Kalkhydrat laufen gelassen; das erzeugte Ammoniakgas wird sofort wieder in das rohe Leuchtgas eingeleitet und der Reinigungsproceß beginnt von Neuem. Das bei der trockenen Destillation der Kohlen entstehende Ammoniak kann anderweitig verwendet werden; dieses muß sich, da es etwa hinreicht, um drei Viertel des im Leuchtgase selbst enthaltenen Schwefelwasserstoffs zu binden, als Schwefelammonium in den letzten Scrubbern vorfinden. Gegenüber dem gewöhnlichen Ammoniakverfahren wird die Ausgabe für Kohlensäure und der Verlust von Ammoniak erspart. Eine Tonne Kohlen soll nach diesem Verfahren, theoretisch berechnet nach der im Gase enthaltenen Kohlensäure, 32 bis 38 **kg** 100 proc. Soda ergeben; die Londoner Gaswerke allein würden dann 1100 bis 1200 Tonnen, und die übrigen großen englischen Städte nahezu 4000 Tonnen Soda pro Woche produciren können. Das Schwefelammonium wird zum kleineren Theile zur Reinigung des Gases von Schwefelkohlenstoff verwendet; seine Hauptmenge wird dann durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt; der entstehende fast reine Schwefelwasserstoff wird verbrannt und in der bekannten Weise verwendet. Oder man solle das vorher concentrirte Schwefelammonium mit schwefliger Säure behandeln, das entstehende Ammoniumhyposulfit durch Schwefelsäure zersetzen und die entweichende schweflige Säure zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff benutzen, wobei sich fester Schwefel ausscheidet. — Dieses Verfahren ist noch nicht praktisch versucht worden; es stehen ihm augenscheinlich große Schwierigkeiten im Wege. Namentlich wird es sich auch fragen, ob die erhaltene Ammoniakflüssigkeit nicht zu unrein (theerig) zur directen Umsetzung mit Kochsalz ist.

Natriummonocarbonat und Salmiak.

Scherbascheff patentirte in England (Nr. 2271, 1875) folgendes Verfahren. Er will durch Auflösen von Kochsalz und Ammoniumcarbonat in demselben Gefäße bei erhöhter Temperatur ein in Wasser fast unlösliches (?), einfach gewässertes Natriummonocarbonat und eine Lösung von Salmiak erhalten. Man

darf jedoch nicht über 60 bis 70° gehen, da bei höherer Temperatur das Ammoniumcarbonat sich in Kohlensäure und Ammoniak dissocirt, und die Reaction sich umkehrt. Zur praktischen Ausführung soll man zwei hölzerne Bottiche zur Hälfte mit Wasser oder Soole füllen. In den einen der Bottiche hängt man mehrere Körbe und dergleichen mit Salz in Stücken ein und erwärmt in beliebiger Weise auf 60°; dann hängt man noch andere Körbe mit Ammoniumcarbonat ein, wobei sofort die Reaction eintritt und die Soda als krystallinisches, fast unlösliches Pulver gefällt wird, während Salmiak in Lösung bleibt. Auch Ammoniak und Kohlensäure entwickeln sich und werden durch ein im Deckel des Bottichs angebrachtes Leitungsrohr in die Flüssigkeit des zweiten, mit Wasser oder Salzsoole gefüllten Bottichs geführt. Die Operation ist beendet, wenn das Aräometer eine Sättigung der Flüssigkeit mit Salmiak anzeigt; man nimmt dann die Körbe mit Salz und Ammoniumcarbonat heraus und hängt sie in den zweiten Bottich; den ersten erwärmt man noch einige Zeit auf 60 bis 70°, um alle Soda niederzuschlagen, läßt die Salmiaklösung zum Krystallisiren ab und schaufelt die Soda aus dem Bottich heraus; nach dem Centrifugiren, Auswaschen mit kochender Sodalösung und Trocknen kann sie in den Handel gehen. Der herauskrystallisirte Salmiak wird zur Darstellung von Ammoniumcarbonat in bekannter Weise verwendet; die Mutterlauge davon dient zum Auffangen der Gase aus neu beschickten Bottichen. (Dieses Verfahren ist nicht nur in allen Details von einer der Praxis unkundigen Hand ausgearbeitet, sondern entbehrt auch in seinen Grundlagen bis jetzt noch der Begründung.)

Dresel und Lentoff (Deutsch. Pat. Anm. D. Nr. 5977) wollen aus Chlornatrium neutrales Carbonat, Sulfit oder Borat machen. Man läßt zu diesem Zwecke in eine gesättigte ammoniakalische Salzlösung ein Aequivalent SO_2 oder CO_2 eintreten, kühlt dann für Carbonat auf 5 bis 8°, für Sulfat auf 15° ab und sättigt unter schwachem Drucke (ca. 1 m Flüssigkeit) mit trockenem Ammoniak, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das neutrale Sulfit scheidet sich wasserfrei, das Carbonat als $NaCO_3, H_2O$ aus. Das Borat wird in ganz ähnlicher Weise durch feste Borsäure bei 12° erhalten.

Substituirte Ammoniake (Methylamine)

wurden an Stelle des gewöhnlichen Ammoniaks von Bernard (Franz. Pat. vom 6. October 1876) vorgeschlagen. Für die Sodafabrikation sind sie jedenfalls unerschwinglich theuer und zwecklos. Anders stellt es sich bei der analogen Fabrikation von Kaliumcarbonat aus Chlorkalium, da hier in Folge der zu großen Löslichkeit des Kaliumbicarbonats das gewöhnliche Ammoniakverfahren im Stiche läßt. Für diesen Zweck wurde von Ortlieb und Müller das Trimethylamin empfohlen, dessen salzsaures Salz äußerst leicht löslich ist (Deutsch. Pat. der Actien-Gesellschaft Croix bei Lille Nr. 5786 u. 9376; Franz. Pat. vom 13. September 1878, mit Zusatz vom 9. Januar 1879), und dieses Verfahren ist längere Zeit wirklich im Großen ausgeführt worden, nachdem die Erfinder die dazu nöthigen Apparate mit großem Scharfsinn construirt hatten, was wegen der Kostspieligkeit und des entsetzlichen Geruches des Trimethylamins

natürlich ungewöhnlich große Schwierigkeiten bot. Sie haben den theoretischen Theil des Verfahrens im Bulletin Scientifique du Département du Nord, 1880, Nr. 7 und 9, ausführlich dargelegt; daraus geht u. A. auch hervor, daß das Verfahren für Soda schon darum unanwendbar wäre, weil dabei das Natriumcarbonat nicht im krystallinischen, sondern in höchst fein vertheiltem, beinahe gallertartigem Zustande ausfällt.

Ein Alkoholammoniaksodaverfahren

ist von H. de Grousilliers in Berlin 1873 in verschiedenen Ländern patentirt und später in Gemeinschaft mit W. Siemens und H. Kunheim weiter verfolgt worden. Da die angeblichen Vortheile dieses Verfahrens sich als völlig illusorisch erwiesen haben und dasselbe nach kurzem Betriebe eingestellt worden ist, so sei auf die Beschreibung desselben in der ersten Auflage, Bd. II, S. 670 bis 672, verwiesen.

Anwendung des Ammoniaksodaprocesses auf Natriumsulfat.

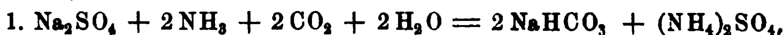
Da der Dyar- und Hemming'sche Proceß keine Salzsäure liefert, so konnte es vortheilhaft erscheinen, den Ammoniaksodaproceß, statt mit Chlornatrium, mit Natriumsulfat durchzuführen, weil ja hierbei die Darstellung von Salzsäure schon vorausgegangen ist und weil früher der Sulfatschwefel als verloren angesehen wurde (was seit Einführung des Claus-Chance-Verfahrens, Bd. II, S. 750, nicht mehr gilt).

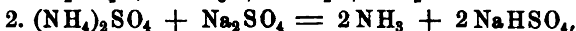
Die älteste Erwähnung dieses Verfahrens ist folgende. Nach Bower's englischem Patent Nr. 8413, 1840 bringt man in einen mit Rührvorrichtung versehenen eisernen Cylinder 86 Thle. Ammoniumbicarbonat mit 100 Natriumsulfat und 200 Thln. Wasser zusammen und rührt 18 bis 24 Stunden um; dabei entsteht schwerlösliches Natriumbicarbonat, welches niederfällt, und in Lösung bleibendes Ammoniumsulfat. Bei Anwendung des käuflichen Sesquicarbonats muß man noch einen Strom Kohlensäure durch den Apparat leiten. Das gewonnene Ammoniumsulfat kann zur Zersetzung von Kochsalz dienen, und aus dem Salmiak wieder Ammoniumbicarbonat dargestellt werden. Das Natriumbicarbonat wird durch Glühen in einem geschlossenen Gefäße in Soda verwandelt, so daß man das ihm anhängende Ammoniaksalz gewinnen kann.

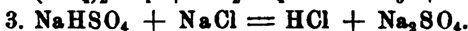
Später schlug Gerlach dieses Verfahren von Neuem vor (S. 136), ohne augenscheinlich irgend eine der dabei auftretenden Schwierigkeiten zu kennen, und vermuthlich ohne Versuche darüber angestellt zu haben. Ebenso wenig kann man dies aus dem Patente von Weldon ersehen (Engl. Pat. Nr. 5605, 1883).

Praktische Gestalt gewann dieses Verfahren erst durch Gaskell und Hurter (Engl. Pat. Nr. 5712, 1883; 8804, 1884; 9208, 1886; Deutsch. Pat. Nr. 30 198), welche sich zuerst ernstlich damit beschäftigten, was man mit dem Ammoniumsulfat anfangen solle, das bei der Umsetzung von concentrirter Lösung von Natriumsulfat mit Ammoniak und Kohlensäure in Natriumbicarbonat entsteht.

Wenn man die eben erwähnte Umsetzung vornimmt, und das dabei entstehende Ammoniumsulfat, mit seinem Aequivalente von Natriumsulfat gemengt, in einem Dampfstrome erhitzt, so wird alles Ammoniak in Freiheit gesetzt, während Natriumbisulfat zurückbleibt. Wenn man nun letzteres mit Kochsalz mengt und erhitzt, so erhält man Salzsäure und normales Natriumsulfat, mit dem der Proceß von Neuem durchgeführt wird. Die Vorgänge werden durch folgende Gleichungen versinnlicht:


1. $Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NaHCO_3 + (NH_4)_2SO_4$,


2. $(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2NH_3 + 2NaHSO_4$,


3. $NaHSO_4 + NaCl = HCl + Na_2SO_4$.

Das erste Stadium wird auf folgendem Wege durchgeführt. Eine heiße Lösung von Natriumsulfat, vom specif. Gew. 1,25 bis 1,30, wird durch Zusatz von Soda vom Eisen, Kalk und freier Säure befreit und auf 38° abgekühlt. Hierauf wird Ammoniak eingeleitet, bis auf 100 Thle. Na_2SO_4 24 bis 25 Thle. NH_3 vorhanden sind, wobei die Temperatur nur zwischen 32 bis 38° schwanken soll. Gleichzeitig wird Kohlensäure eingeführt; nachdem normales Ammoniumcarbonat sich gebildet hat, muß die weitere Einführung von Kohlensäure unter Druck geschehen. Sobald Natriumbicarbonat auszufallen beginnt, läßt man abkühlen.

Während dieses Stadium ohne große Schwierigkeiten durchführbar scheint, zeigten sich solche bei der zweiten Reaction, welche endothermisch ist und nach zuverlässigen Nachrichten so viel Zeit, Kohlen und Dampf kostet, daß der Proceß unlohnend erscheint und auch nie aus dem Versuchsstadium herausgekommen ist. Nach Versuchen von Blattner (Polyt. Journ. **255**, 252) tritt beim Erhitzen von Ammoniumsulfat mit Natriumsulfat ein ganz bedeutender Verlust durch Zerstörung von Ammoniak ein; doch bemerkt er selbst, daß diese Versuche für den vorliegenden Fall nicht maßgebend seien, da er nicht, wie Gaskell und Hurter, einen Wasserdampfstrom angewendet hatte, was jedenfalls die Reactionstemperatur erniedrigt und mithin den Ammoniakverlust verringert, wenn nicht ganz aufhebt.

Hurter und Omholt (Engl. Pat. Nr. 7107, 1893) beschreiben folgendes Verfahren zur Verarbeitung des bei der Umwandlung von Natriumsulfat in Bicarbonat entstehenden Ammoniumsulfats. Man verdampft die Lösung in flußeisernen Bootpfannen zur Trockne, und mischt das trockene Salz mit einem Ueberschusse von Tricalciumphosphat (natürlichem Phosphorit), um Monocalciumphosphat, Gyps und Ammoniak entstehen zu lassen:


$$Ca_3P_2O_8 + 2(NH_4)_2SO_4 = CaH_4P_2O_8 + 2CaSO_4 + 4NH_3.$$

Zu diesem Zwecke wird die Mischung in gußeisernen, horizontalen Retorten mit Außenfeuerung in einem langsamen Strome von überhitztem Wasserdampfe auf 290 bis 340° erhitzt. Das Gas wird abgekühlt, wobei eine verdünnte Lösung von Ammoniumsulfat entsteht, und trockenes Ammoniak für die Wiederholung des Processes gewonnen wird. Man läßt die Retorte in einer Wasserdampfatmosphäre bei etwa 104° abkühlen, wobei das Calciummonophosphat das etwa abgegebene Wasser wieder aufnimmt; der Rückstand wird dann, nöthigenfalls unter Zusatz

von mehr Schwefelsäure, zu Dünger gemahlen. — Dieses Verfahren hat also nur einen Sinn, soweit man die Düngerfabrikation mit der Ammoniaksodafabrikation verbinden kann.

Ortlieb und Müller (Deutsch. Pat. der Actiengesellschaft Croix, Nr. 13397; Engl. Pat. Nr. 3967, 1878) wollen Natriumsulfat durch Behandlung mit 1,5 bis 2 Aeq. Trimethylamin und Kohlensäure in Bicarbonat umsetzen (vergl. S. 136).

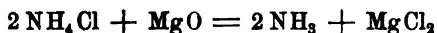
Wigg (Engl. Pat. Nr. 7525, 1884) will Natriumsulfat mit concentrirter Ammoniumcarbonatlösung unter Druck mit Kohlensäure behandeln, das Bicarbonat abfiltriren und das Filtrat auf Ammoniumsulfat verwerthen, oder mit Kochsalz in Natriumsulfat und Chlorammonium umsetzen.

Behandlung von Natriumnitrat nach dem Ammoniaksodaverfahren.

Chance (Engl. Pat. Nr. 5919, 1885) löst Natriumnitrat in Wasser unter Zusatz der alkalischen Waschwässer von einer früheren Operation und behandelt die Lösung mit ihrem Aequivalent von Ammoniak, darauf mit einem Strome von Kohlensäure unter Druck, wodurch Natriumbicarbonat und Ammoniumnitrat entsteht (der Hauptzweck ist Fabrikation des letzteren). Einen auf dieselbe Umsetzung bezüglichen Vorschlag hatte übrigens schon Gerlach 1876 gemacht (S. 134), und Lesage & Co. hatten schon 1877 (20. Januar) ein französisches Patent auf diese Reaction genommen.

Verwendung von Leblanc-Sodarückstand in der Ammoniaksodafabrikation.

Schaffner und Helbig (Deutsch. Pat. Nr. 19216) wollen Leblanc-Sodarückstand mit Magnesiumchlorid zersetzen, wie dies bei ihrem Schwefelregenerationsverfahren (Bd. II, S. 742) geschieht. Der Schwefelwasserstoff muß natürlich, wie dort beschrieben, ausgenutzt werden; die entstehende Magnesia wird aber nicht auf dem früheren Wege (durch Behandlung mit Chlorcalcium und Kohlensäure) zu Magnesiumchlorid regenerirt, sondern dadurch, daß man sie, zusammen mit mehr Magnesia, die durch Zersetzung von überschüssigem Magnesiumchlorid mittelst Kalk oder Dolomit entsteht, zur Zersetzung des Salmiaks aus der Ammoniaksodafabrikation verwendet, und dadurch die Gleichung:



$$2\,NH_4Cl + MgO = 2\,NH_3 + MgCl_2$$

herbeiführt. — Eine praktische Durchführung dieses Vorschlages im Großen scheint nicht geschehen zu sein; ihm steht u. A. die (freilich nicht unüberwindliche) Schwierigkeit entgegen, den Salmiak durch Magnesia vollständig zu zersetzen.

Parnell und Simpson haben eine große Anzahl von Patenten für Verfahren genommen, welche das Leblanc- mit dem Ammoniaksodaverfahren vereinigen sollten, indem der Rückstand des ersteren Verfahrens zur Zersetzung der Salmiaklösung aus dem letzteren angewendet wird (Engl. Pat. Nr. 381, 1937, 7657, 8440 von 1885; 46, 47 von 1886; 5853, 9873 von 1887; 2831,

4648, 6175 von 1888). Vortrag von Parnell ſelbſt und Discuſſion darüber im Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 11.

Das Verfahren wurde durch eifrige Reclame ſehr bekannt gemacht, auch in großem Maßſtabe durchgeführt und erregte ernſtliche Hoffnung auf Erfolg (vergl. z. B. E. K. Muspratt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 412), die ſich aber nicht erfüllt hat, da namentlich ſchon die erſte Reaction, nämlich die Zerſetzung des Leblanc-Sodarückſtandes durch Chlorammoniumlöſung, zu unvollſtändig vor ſich geht. Es iſt vermuthlich ſchon längſt vollſtändig eingeſtellt worden.

Wir verweiſen mit Bezug auf die älteren Formen des Parnell- und Simpſon'ſchen Verfahrens auf die Patentſchriften und geben hier nur eine kurze Beſchreibung der von ihnen zuletzt gewählten Form. Chlorammoniumlöſung wird mit Leblanc-Rückſtand behandelt, deſſen Schwefelcalcium daraus Schwefelammonium in Dampfform entwickelt:



$$2 NH_4Cl + CaS = CaCl_2 + (NH_4)_2S.$$

Man läßt die Dämpfe in Waſſer oder ſchwache Ammoniaklöſung treten, bis dieſe 8 bis 10 Proc. Ammoniak enthält. Dieſe Löſung wird nun abgekühlt und mit reiner Kohlenſäure (dargeſtellt wie unten zu beſchreiben) behandelt, wobei ſich Ammoniumbicarbonat bildet und Schwefelwaſſerſtoff abgegeben wird:



$$(NH_4)_2S + 2 CO_2 + 2 H_2O = 2 (NH_4)HCO_3 + H_2S.$$

Das letztere Gas wird durch Waſchen von Kohlenſäure und Ammoniak befreit und in einen Gasbehälter geführt, um in beliebiger Weiſe verwendet zu werden. Die Kryſtalle von Ammoniumbicarbonat werden mit etwas Mutterlauge aus dem Apparate entfernt und nach dem Abtropfen mit einer Kochſalzlöſung verrührt, wobei ſich Natriumbicarbonat bildet (alſo wie bei Schlöſing's Verfahren von 1878, S. 130), das man darauf in Soda überführt. Das in der Mutterlauge verbleibende Chlorammonium kehrt wieder in den Kreislauf der Operationen zurück, indem man es wieder mit Leblanc-Rückſtand erhitzt. Das aus dem Carboniſirapparate in Form von Bicarbonat und Mutterlaugen entfernte Ammoniak wird durch Zuſatz von Schwefelammonium erſetzt, ſo daß die Stärke der Ammoniaklöſung immer dieſelbe bleibt. Die Mutterlauge aus dem Carboniſirapparate dient zur Abſorption des in der erſten Operation abgegebenen Schwefelammoniums.

Die erforderliche reine Kohlenſäure erhält man aus Kalkofengaſen, nach dem Waſchen und Abkühlen, durch Abſorption in einer kalten wäſſerigen Löſung von Ammoniumcarbonat, enthaltend 25 bis 30 Proc. von dieſem Salze, bei einer 21° nie überſteigenden Temperatur. Es bilden ſich Kryſtalle von Ammoniumbicarbonat, die man von der Mutterlauge trennt, und in einer Retorte auf 74° erhitzt, wobei ſich Kohlenſäure mit wenig Waſſerdampf und Ammoniak entwickelt. Das Gas wird abgekühlt, wobei die Condenſationsproducte in die Retorte zurückfließen, dann durch Waſchen mit Waſſer oder Kochſalzlöſung von Ammoniak befreit und darauf in Gebrauch genommen. Die in der Retorte zurückbleibende Flüſſigkeit wird abgekühlt, wobei ſie einen zweiten Anſchuß von Bicarbonatkryſtallen giebt, und die Mutterlauge kehrt in den Abſorptionsapparat für Kohlenſäure aus Kalkofengaſen zurück.

Leith (Deutsch. Pat. Nr. 57 642) erhitzt Salzlösung unter Druck mit Schwefelammonium und Kohlensäure. Es entstehen Natriumbicarbonat, Salmiak und Schwefelwasserstoffgas. Man leitet dieses in eine Mischung von Calciumsulfid (Leblanc-Sodarückstand) und Wasser, wodurch eine Lösung von Calciumsulfhydrat entsteht (vergl. Bd. II, S. 751). Diese Lösung mischt man mit der vom Natriumbicarbonat abfiltrirten Salmiaklösung und erhitzt. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff entweichen, Chlorcalcium bleibt zurück. Das Schwefelammonium wird in Salzsoole absorbirt und wie oben verwendet; der Schwefelwasserstoff wird zu Schwefelsäure verbrannt oder sonst wie verwendet. (Der Hauptunterschied zwischen diesem und dem Parnell- und Simpson'schen Verfahren scheint in der Anwendung von Hitze und Druck bei der ersten Operation zu bestehen.) Nach einem anderen Patente desselben Erfinders (Engl. Pat. Nr. 15 648, 1890) wird einfach der von dem Parnell- und Simpson'schen Verfahren (s. o.) kommende H_2S in Leblanc-Sodarückstand geleitet, das entstehende Calciumsulfhydrat zur Zersetzung des Chlorammoniums verwendet und die dabei entstehenden Gase werden wie oben verwendet.

Mit Schwefelammonium arbeitet ein sehr complicirtes Verfahren von Dagnin, patentirt durch Clark in England (Nr. 3668, 1888). Es enthält folgende Stadien: 1. Eine gemischte Lösung von Chlornatrium und Schwefelammonium wird mit Kohlensäure behandelt; Natriumcarbonat wird niedergeschlagen, Chlorammonium bleibt in Lösung und Schwefelwasserstoff geht fort. 2. Das Natriumbicarbonat wird calcinirt und giebt CO_2 für Nr. 1. 3. Die Chlorammoniumlösung wird mit Schwefelbarium gekocht; es entsteht Chlorbariumlösung und Schwefelammonium destillirt ab, das man in Salzlösung auffängt und für 1. benutzt. 4. Das Chlorbarium wird entweder zur Trockne gebracht und durch H_2S und Luft in $BaSO_4$ und $2HCl$ umgewandelt, oder dieselben Körper werden erzeugt, indem man den H_2S verbrennt und die SO_2 mit überschüssiger Luft in Gegenwart gewisser Metallchloride durch die Chlorbariumlösung leitet; oder man behandelt das $BaCl_2$ mit MnO_2 und H_2S, um $BaSO_4$, $MnCl_2$ und freies Chlor zu erhalten. 5. Das $BaSO_4$ wird mit Kohle zu Schwefelbarium reducirt, das in 3. gebraucht wird, oder aber durch Kochen mit Wasser in Bariumhydrosulfid und Aetzbaryt gespalten wird. (Die Tendenz ist, das Chlor als HCl oder freies Chlor zu gewinnen.)

Neuntes Capitel.

Fabrikation von käuflichem Natriumbicarbonat bei der Ammoniaksodafabrikation.

So nahe es auch liegt, das im Handel benöthigte Natriumbicarbonat (zur Zeit etwa 15 000 Tonnen jährlich), welches für medicinische Zwecke und namentlich als Backpulver in erheblicher Menge Verwendung findet (vergl. Bd. II, S. 620) der Ammoniaksoda-Fabrikation zu entnehmen, bei der ja sämmtliche Soda durch das Stadium von Bicarbonat hindurchgehen muß, so hat es doch viele Jahre gebraucht, ehe dies verwirklicht wurde. Das Hinderniß lag ausschließlich in dem Umstande, daß dem rohen Natriumbicarbonat durch Auswaschen die Ammoniaksalze nicht ganz entzogen werden können, was nicht nur einen Verlust in dieser Beziehung, sondern auch einen für die Verwendung des Bicarbonats schädlichen Geruch desselben veranlaßt. (Nach Koster, Fischer's Jahresb. 1880, S. 269, kam damals ein Natriumbicarbonat mit 4 Proc. Ammoniumbicarbonat in den Handel!) In neuerer Zeit sind diese Schwierigkeiten überwunden worden, und stammt der größte Theil des jetzt im Handel zu findenden Bicarbonats aus dieser Quelle.

Man kann das rohe Bicarbonat, wie es von den Filtern nach dem Auswaschen kommt, auf nassem oder auf trockenem Wege in Handelswaare verwandeln. Beide Wege werden in der Praxis eingeschlagen.

Der nasse Weg besteht darin, daß man das rohe Bicarbonat in warmem Wasser auflöst, filtrirt und bei mäßiger Temperatur (unter 65°) mit möglichst reiner Kohlensäure unter Druck sättigt. Beim Erkalten krystallisirt dann reines Bicarbonat heraus, das wie im zweiten Bande, S. 616, beschrieben, getrocknet, gemahlen und verpackt wird. Die Mutterlaugen werden vermuthlich mehrmals hinter einander zum Auflösen von rohem Bicarbonat benutzt und kehren dann nach Anreicherung mit Ammoniak in die allgemeine Fabrikation zurück.

Richards (Engl. Pat. Nr. 376, 1874) wollte das rohe Bicarbonat dadurch reinigen, daß er verdünnte Ammoniaklösung zusetzt, das (neutrale) Ammoniumcarbonat dann auslaugt und das so gereinigte Natriumbicarbonat dann trocknet.

Mond und Jarmay (Deutsch. Pat. Nr. 31 682) finden, daß sich beim Lösen des rohen Bicarbonats in warmem Wasser beim Erkalten reines Bicarbonat ausscheidet, während alle Ammoniaksalze gelöst bleiben. Man löst das rohe Salz bei 65°, filtrirt von unlöslichen Verunreinigungen und läßt in beliebiger Weise abkühlen; das sich abscheidende reine Bicarbonat ist krystallinisch-körnig, läßt sich leicht durch Schleudern u. dergl. von Mutterlauge befreien und dann trocknen und mahlen. Man kann auch die Lösung bei höherer Temperatur zu einer Kohlensäure-Atmosphäre unter Druck vornehmen, muß aber dann bis 65° abkühlen lassen, ehe man den Druck abmindert. Die Mutterlaugen können so oft hinter einander zum Auflösen von rohem Bicarbonat benutzt werden, bis sie zu

reich an Ammoniak werden; dieses wird dann ausgekocht und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Besser verwendet man jedoch die Mutterlauge zum theilweisen Ersatz des Waschwassers für das Auswaschen des rohen Bicarbonats auf den Vacuumfiltern (S. 69).

Watts und Richards (Engl. Pat. Nr. 10955, 1886) wollen die bei dem Mond-Jarmay'schen Verfahren nur geringe Ausbeute an krystallisirtem Bicarbonat durch Zusatz von Kochsalz zu der warmen Lösung vergrößern. Die Mutterlauge wird zum Auflösen einer neuen Menge von rohem Bicarbonat gebraucht, oder aber statt Soole in die Sodafabrikation zurückgebracht.

Solvay (Engl. Pat. Nr. 173, 1888) behandelt eine heiße, filtrirte und wieder abgekühlte Lösung von rohem Bicarbonat mit reiner Kohlensäure, erhalten durch Kochen von rohem Bicarbonat mit Dampf in einer Colonne; reines Bicarbonat wird dabei niedergeschlagen.

Jarmay beschreibt neuerdings (Engl. Pat. Nr. 23890, 1893) folgende Verbesserungen, welche vermuthlich das heute bei Brunner, Mond u. Co. angewendete Verfahren darstellen. Das rohe Bicarbonat wird aufgelöst in einem geschlossenen Gefäße, versehen mit Rührwerk und mit Ventiltrichter zum Einfüllen des Salzes, indem man dabei die Temperatur durch eine geschlossene Dampfschlange auf 85 bis 95° hält. Die fortgehenden Dämpfe, enthaltend NH_3, etwas CO_2 und Wasserdampf, gehen in ein Vielröhren-System, das von der Mutterlauge einer früheren Operation umspült wird, und aus dem die abgekühlte CO_2 entweichen kann. Die Lösung in dem Auflösegefäße enthält nun Bicarbonat und Sesquicarbonat; man läßt sie durch eine Filterpresse gehen und pumpt sie auf einen eisernen Thurm, der viele Abtheilungen mit inwendigen Wasser-Kühlröhren enthält, so daß die Temperatur der Lösung auf 40° sinkt; während dessen strömt Kalkofengas unten ein und bewirkt durch die aufsteigenden Blasen ein fortwährendes Umrühren. Die mit suspendirtem Bicarbonat erfüllte, carbonisirte Flüssigkeit wird vom Boden des Thurmes in ein höher aufgestelltes Filter geführt, welches das feste Bicarbonat zurückhält, während die Mutterlauge zuerst um die Röhren des oben erwähnten Apparates fließt, wo sie sich erwärmt, und dann in das Auflösegefäß zurückgeht. Die in den Thürmen sich ansetzenden Krusten von Bicarbonat werden vermittelst auf 80° erwärmter Mutterlauge aufgelöst und diese Lösung wird ebenfalls zur Sättigung mit rohem Bicarbonat in das Auflösegefäß gebracht.

Bei Einschlagung des trockenen Weges ist die Hauptsache, daß man das feuchte, rohe Bicarbonat in einer Atmosphäre von Kohlensäure trocknet, um eine Zersetzung desselben zu verhindern, und daß die entweichenden Dämpfe ihres Ammoniakgehaltes beraubt werden. Man kann hierzu folgende (von mir im Großen beobachtete) Einrichtung benutzen, welche einigermaßen an die in der Wolltrocknerei functionirenden Apparate erinnert. In einem größeren, geschlossenen Kasten befindet sich eine in mehreren Etagen über einander laufende endlose Doppelkette, mit dazwischen angebrachten Transportplatten. Das feuchte Bicarbonat gelangt zunächst in eine daneben befindliche horizontale, rotirende Trommel, welche von dem aus dem Trockenkasten abgehenden Gasgemenge durch-

strichen wird, und aus diesem auf die oberste Etage des Trockenkastens, um vermittelst der endlosen Transportketten allmälig bis unten hin und dort herausgeführt zu werden. Warme Luft, am besten aber warmes Kalkofengas, wird durch einen Ventilator in den Trockenkasten eingeführt, streicht über die einzelnen Etagen hinweg und schließlich in die oben erwähnte rotirende Trommel. Es ist zweckmäßig, das warme Gas nicht in der untersten Etage, sondern etwas darüber einzuführen, damit das getrocknete, warme Bicarbonat vor dem Austritte sich abkühlen kann. In der Decke des Trockenkastens befindet sich eine Oeffnung, durch die möglichst reines Kohlensäuregas eingeführt wird, das wegen seines hohen specifischen Gewichtes zu Boden sinkt und bewirkt, daß namentlich die untersten Etagen sich stets in einer mit Kohlensäure gesättigten Atmosphäre befinden und das Salz mithin keine Kohlensäure verlieren kann. Die austretenden Dämpfe werden durch einen Kühler und schließlich durch einen Waschthurm geführt, um ihr Ammoniak wieder zu gewinnen. Man kann auf diesem Wege ein vollkommen weißes und geruchfreies Bicarbonat erhalten.

Gaskell patentirt (Engl. Pat. Nr. 11775, 1884) die Erhitzung des Bicarbonats im Kohlensäurestrome, um es von Ammoniak zu befreien.

Jarmay (Engl. Pat. Nr. 23889, 1893) trocknet feuchtes Bicarbonat (erhalten nach Pat. Nr. 23890, s. o.) in einem langen, bedeckten Trog, mit Einlaß- und Auslaßventilen für das Salz an entgegengesetzten Enden und einer Transportwelle mit Schaufeln. An einem Ende tritt vorher auf 95° erwärmte Luft ein, welche durch einen am anderen Ende in einem senkrechten Rohre gerade über dem Auslaßventil befindlichen Ventilator durch den Apparat hindurchgesaugt wird. Der hierbei mit fortgerissene Bicarbonatstaub sammelt sich in einer mit einem Staubsack verschlossenen Kammer. Sowohl die Einlaß- wie die Auslaßvorrichtung für das Salz sind so construirt, daß sie einen hermetischen Verschluß bilden. Am besten mischt man der Trockenluft Kohlensäure bei und kann sie dann höher erhitzen, was in einem Vielröhren-Apparate durch Dampf geschehen kann.

Wood (Deutsch. Pat. Nr. 45714) mischt das rohe Bicarbonat mit Wasser zu einem Teig und bringt es in einen horizontalen Cylinder, versehen mit Sicherheitsventil, Rührwerk, Dampfschlange und einem durchlöcherten Rohre, das mit einem Luftcompressor in Verbindung steht. Die Temperatur wird durch die Dampfschlange auf etwa 93° gebracht, Luft eingepreßt, wobei der Druck durch das Sicherheitsventil auf $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Atmosphären gehalten wird und diese forcirte Luftcirculation und Erhitzung fortgesetzt, „bis alle oxydirbaren Substanzen oxydirt, und alle flüchtigen Verunreinigungen ausgetrieben sind“. Man läßt nun durch die Schlange kaltes Wasser circuliren, und preßt statt der Luft Kohlensäure ein, um das Product wieder damit zu sättigen. [Das Verfahren scheint weder billig noch gut zu sein.]

Natriumsesquicarbonat.

Unter diesem, allerdings nicht ganz passenden, Namen wird ein Product in den Handel gebracht, das nach einem Verfahren von Watts und Richards (Engl. Pat. Nr. 13001, 1886) dargestellt wird. Es ist Vierdrittel-Carbonat,

oder „Urao“, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $2H_2O$ (vergl. Bd. II, S. 47) und wird erhalten, indem man eine Lösung von der gehörigen Zusammensetzung, nämlich enthaltend 2 Mol. CO_2 auf 3 At. Na, bei einer nicht unter 35° liegenden Temperatur krystallisiren läßt. Man erhält eine Lösung von der gewünschten Zusammensetzung entweder dadurch, daß man Natriumcarbonat so weit erhitzt, daß es etwa ein Drittel seiner Kohlensäure verliert, und den Rückstand in heißem Wasser auflöst, oder aber dadurch, daß man eine heiße Lösung von 84 Thln. Natriumbicarbonat mit 106 Thln. normalem Natriumcarbonat versetzt. Die geklärte Lösung wird unter Umrühren langsam erkalten gelassen, wobei das Sesquicarbonat sich in guten Krystallen ausscheidet, die man von der Mutterlauge trennt und trocknet. Das Product verwittert nicht, ist leicht löslich und soll sich sehr gut zum Wollwaschen eignen, da z. B. Flanell dabei nicht eingeht (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 700).

Dasselbe Product hat Cl. Winkler aus Mutterlaugen von der Darstellung von Krystallsoda aus Ammoniaksoda in prachtvollen Krystallen anschießend gefunden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 446; vergl. oben S. 89).

Zweites Buch.

Verschiedene Verfahren zur Sodafabrikation.

Im Folgenden sollen die verschiedenen Vorschläge zur Fabrikation künstlicher Soda in systematischer Ordnung aufgezählt werden, ohne Rücksicht auf die chronologische Aufeinanderfolge der Erfindung, und gleichviel, welchen Grad der Ausführbarkeit sie besitzen; doch soll über Letzteres hier und da ein Urtheil abgegeben werden, wo Anhaltspunkte dafür vorliegen.

Die Eintheilung dieses Abschnittes richtet sich nach den natronhaltigen Stoffen, welche als Ausgangsmaterial dienen; wir beginnen mit dem Kryolith, der zu einer wirklich noch bestehenden (wenn auch naturgemäß beschränkten) Sodafabrikation dient, die aus diesem Grunde eingehender beschrieben wird, und geben dann eine kürzere Uebersicht der von Kochsalz, Glaubersalz, Chilisalpeter und Natronfeldspath ausgehenden Verfahren.

Zehntes Capitel.

Die Sodafabrikation aus Kryolith[1]).

Geschichtliches.

Der Kryolith wurde zuerst am Schlusse des vorigen Jahrhunderts in Südgrönland gefunden, von wo ein Grönlandfahrer ein großes Stück nach Kopenhagen brachte, ohne seinen Fundort anzugeben. Die erste Nachricht davon wurde 1795 von Schumacher gegeben; Andrada gab ihm, weil er dem Eise ähnlich sah, den Namen Eisstein oder Kryolith; Abildgaard zeigte, daß aus ihm Fluorwasserstoffsäure, Thonerde und ein Alkali, das er für Kali hielt, zu ge-

---

[1]) Die Schilderung von Benzon, in Hofmann's Bericht 1875 I, 660, hat das meiste früher über diesen Gegenstand Geschriebene veraltet gemacht; es wurden jedoch daneben noch benutzt: Wagner's Regesten, S. 57 und Jahresberichte f. 1862 u. 1868; Knapp's chem. Technologie, 3. Aufl. I, 2, 471; Wurtz, Dictionn. de Chim. II, 1557 (von E. Kopp); E. Kopp, Schweiz. Bericht 1873, III, 20; Goldschmiedt, Oesterr. Ber. 1877, VII, 12; die englischen Patentbeschreibungen sowie persönliche Beobachtungen in der früheren Kryolithsodafabrik zu Goldschmieden. Ein Besuch in der Fabrik in Natrona bei Pittsburg (1890) bestätigte lediglich das hier Berichtete, und die bei Gelegenheit der Chicagoer Ausstellung 1893 von der dortigen Fabrik gegebene, u. A. in Witt's amtlichem Ausstellungsberichte, S. 63 benutzte kurze Beschreibung enthält keine einzige neuere Notiz.

winnen sei; Klaproth wies jedoch nach, daß das Alkali Natron sei, was großes Aufsehen erregte, weil dies die erste Auffindung von Natron in anderer Form als der von Kochsalz im Mineralreiche war. Weitere Untersuchungen von Vauquelin und Berzelius und spätere von Deville stellten die Zusammensetzung des Minerals genau fest. Der Fundort des Kryoliths blieb noch lange nach seiner ersten Entdeckung unbekannt, bis es Giesecke bei seinem Aufenthalt in Grönland (1806 bis 1813) gelang, ihn nach langem, vergeblichem Suchen zu Ivitût aufzufinden. Bis zum Jahre 1849 war aber der Kryolith nur in den Mineraliensammlungen zu finden; aber 1849 bis 1850 wies Julius Thomsen (Professor der Chemie in Kopenhagen) nach, daß der Kryolith durch Kalk und Kalksalze mit Leichtigkeit sowohl auf trockenem als auf nassem Wege zersetzt werde, und daß sich darauf die Verwendung desselben zur Sodafabrikation gründen lasse. Er erlangte 1854 für längere Zeit (bis 1884) das Privilegium, Kryolith zu brechen nnd in Dänemark auf Natron und Thonerdepräparate zu verarbeiten; dieses ging später an die „Kryolithmine und Handels Selskabet" über. Die erste kleine Fabrik wurde jedoch erst 1857 zu Kopenhagen, die erste große 1858 zu Oeresund bei Kopenhagen angelegt. 1861 folgten Fabriken zu Harburg, später zu Mannheim, Prag, Goldschmieden bei Breslau, Warschau. Diese Fabriken sind jedoch sämmtlich von der Benutzung des Kryoliths wieder abgegangen, seitdem die schon 1850 gegründete und nach Leblanc's Verfahren eingerichtete, aber bis dahin finanziell wenig prosperirende Sodafabrik der „Pennsylvania Salt Manufacturing Company" zu Natrona, 24 Meilen von Pittsburg, im Jahre 1865 ein vertragsmäßiges Recht auf zwei Drittel alles zu producirenden Kryoliths, im Minimum auf 6000 Tonnen jährlich, erlangt hatte.

Weitere Aufmerksamkeit wurde auf den Kryolith durch den 1855 von H. Rose gemachten Vorschlag geleitet, ihn zur Aluminiumfabrikation zu benutzen.

Die Statistik der Gewinnung und Ausfuhr des Kryoliths ist mit großer Ausführlichkeit von Benzon (a. a. O.) behandelt worden; es sei hier daraus nur angeführt, daß von 1858 bis 1873 68 000 Tonnen verschifft wurden, seit 1865 zum größten Theile nach Amerika.

Der Fundort des Kryoliths, Ivitût, liegt in einem Thale auf der Südseite der Arsuk-Bucht, 61° 12^{m} nördlicher Breite und 48° 10^{m} westlicher Länge, wo der Sommer drei Monate dauert. Der Kryolith findet sich zum Theil unter Wasser, und zwar daselbst ziemlich unrein, außerdem aber auch in einem etwas über dem Meeresspiegel befindlichen Lager von etwa 30 000 Quadratfuß Ausdehnung, welches oben rein weißen Kryolith, darunter unreineres Mineral enthält. Was über 20 Proc. Verunreinigungen enthält, wird als Abfall angesehen, da die Gesellschaft einen Minimalgehalt von 80 Proc. garantiren muß. Am reinsten ist er 10 Fuß unter der Oberfläche; in einer Tiefe von 15 Fuß wird er sehr dunkel und noch tiefer fast schwarz. Uebrigens verliert der schwarze Kryolith in der Rothgluth ungefähr 1 Proc. Feuchtigkeit und wird matter und ganz weiß wie der Kryolith von der Oberfläche. Als Beimengungen kommen silberhaltiger Bleiglanz, Kupferkies, Eisenspath, Flußspath und Kalkspath vor; die Oberfläche ist mit einem Thon- und Sandlager bedeckt.

Zur Gewinnung des Kryoliths dient ein offener Schacht in einer Tiefe von 40 Fuß unter dem Meeresniveau bei Hochwasser, und zwar vom April bis Ende December.

Der Kryolith ist in reinen Stücken ein halbdurchsichtiges, schneeweißes, in unreinen Stücken gelbliches oder röthliches, glasglänzendes Mineral, vom specif. Gew. 2,953 und der Härte 2,5 bis 3. Seine Krystalle (meist sehr undeutlich) gehören dem einundeinachsigen oder vielleicht dem zweiundeinachsigen Systeme an; die krystallinischen Massen besitzen eine gute Spaltbarkeit nach der geraden Endfläche und den Flächen eines quadratischen oder oblongen Prismas. Er ist sehr leicht schmelzbar, schon in der Lichtflamme; vor dem Löthrohre schmilzt er zu weißem Email, wobei er die Flamme röthlichgelb färbt. Im Glasrohre giebt er die Reaction auf Fluor, auf Kohle schmilzt er ebenfalls sehr leicht, zersetzt sich dann und hinterläßt eine Rinde von Thonerde, welche mit Kobaltsolution blau wird. In Borax und Phosphorsalz ist er leicht auflöslich. Von Salzsäure wird er nur unvollständig, von concentrirter Schwefelsäure vollständig aufgelöst und auch von Kalk aufgeschlossen. Seine chemische Zusammensetzung ist $Al_2Fl_6 + 6\,NaFl$, und in ganz reinem Zustande würde er enthalten:

Aluminium .	13,07	entsprechend	Thonerde . .	24,54
Natrium . .	33,35	„	Natron . . .	44,79
Fluor . . .	53,58	„	Fluorwasserstoff	56,44
	100,00			

Verarbeitung des Kryoliths.

Zur Aufschließung des Kryoliths und zu seiner Verarbeitung auf Soda und Thonerde, resp. Abkömmlinge derselben, ist eine ganze Anzahl von Methoden ersonnen worden. Wir werden die einzige von diesen, welche sich in der Praxis bewährt hat, nämlich die Aufschließung mit Calciumcarbonat auf trockenem Wege, ausführlich, die anderen anhangsweise in Kürze beschreiben.

Die Zersetzbarkeit des Kryoliths durch Kalk und Kalksalze ist 1850 von Julius Thomsen entdeckt worden, der überhaupt unleugbar der Schöpfer der ganzen Kryolithindustrie ist (Polyt. Journ. **166**, 441; Wagner's Jahresber. 1862, S. 291). Die später angelegten Kryolith-Sodafabriken sind sämmtlich nach Thomsen's Systeme construirt worden. Am genauesten ist diejenige zu Harburg beschrieben worden (Schwarz, Polyt. Journ. **166**, 283; Wagner's Jahresber. 1862, S. 292); später von Benzon (a. a. O.) die Fabrikation zu Oeresund. Das Verfahren beruht darauf, daß durch Glühen von Kryolith mit Calciumcarbonat unter Entweichen von Kohlensäure Fluorcalcium und Natriumaluminat gebildet werden:



$$Al_2Fl_6 + 6\,NaFl + 6\,CaCO_3 = Al_2O_3, 3\,Na_2O + 6\,CaFl_2 + 6\,CO_2.$$

Der Kryolith wird gröblich zerschlagen, wenn nöthig von groben Verunreinigungen geschieden und unter Kollersteinen, die auf einer eisernen Platte laufen, fein gemahlen und gesiebt; da er sehr weich ist, läßt er sich leicht pulvern, doch muß das Pulver durch Schaber aufgelockert werden, um gleichmäßig zerkleinert

und nicht bloß festgedrückt zu werden. In ganz ähnlicher Weise wird auch der Kalkstein oder die Kreide, welche man zur Mischung braucht, sehr fein gemahlen. Nach der Zersetzungsgleichung, wie sie umstehend gegeben ist, würde man auf 100 Thle. Kryolith 127 Thle. Kalkstein brauchen; in Wirklichkeit nahm man aber mehr, nämlich 150 Thle. Kalkstein, um die Masse, welche durchaus nicht schmelzen darf, poröser und weniger schmelzbar zu machen. Trotz der feinsten Pulverisirung und sorgfältigsten Mischung (in Rollfässern mit Kanonenkugeln ꝛc.) war es aber nicht zu vermeiden, daß ein Theil des Kryoliths von dem gebildeten Natriumaluminat umhüllt und der Zersetzung entzogen wurde. Später gelang es Hagemann und Jörgensen, diesen Uebelstand zu vermeiden, indem sie bei der Glühung eine passende Menge von dem unreinen Fluorcalcium zusetzten, welches bei der Auslaugung des Glühproductes abfällt. Zwar verursacht dies eine Verdoppelung der Oefen, und jedenfalls auch entsprechenden Brennmaterialienmehrverbrauch, gewährt aber dafür, statt der früheren Ausbeute von 12 bis 13 Proc. Thonerde und 60 Proc. Soda, eine solche von 18 Proc. Thonerde und 68 bis 70 Proc. Soda.

Von großer Wichtigkeit ist es, daß das Gemenge einer richtigen und zugleich ganz gleichmäßigen Temperatur ausgesetzt werde. Die Zersetzung tritt zwar schon weit unter der Glühhitze ein, wird aber in der Praxis erst bei Rothglühhitze vollständig. Auf der anderen Seite aber liegt der Schmelzpunkt der Masse nur wenig über diesem Punkte; es sind also ziemlich enge Temperaturgrenzen vorgeschrieben. Wegen der geringen Wärmeleitung der Mischung muß dieselbe in sehr dünner Schicht liegen. Wenn nun die Masse nicht nur zum Sintern, sondern zum Schmelzen kommt, so wird sehr viel Kryolith von ihr umhüllt und der Zersetzung entzogen; auch lassen sich die entstehenden Klumpen nur sehr schwer oder gar nicht auslaugen. Die Masse kann daher in einem gewöhnlichen Flammofen nicht behandelt werden, weil es in diesem trotz alles Umrührens nicht zu vermeiden ist, daß nicht die Masse an einer Stelle schon schmilzt, während sie auf einer anderen noch gar nicht zersetzt ist, da die Hitze an der Feuerbrücke viel größer als am Fuchsende ist und nur von oben auf die Masse wirkt. (Die Anwendung von mechanischen Oefen würde sicher hier die besten Resultate geben.) Um den berührten Uebelständen abzuhelfen, hat Thomsen dem Ofen die folgende Einrichtung gegeben (Polyt. Journ. **167**, 362), welche in den Figuren 82 bis 85 versinnlicht ist.

Der Herd *C* des Ofens ist aus feuerfesten Thonplatten von 0,508 m im Quadrat und 76 mm Dicke gebildet; die Platten ruhen auf gemauerten Pfeilern, welche 0,23 m im Quadrat halten und 0,305 m hoch sind. Die Pfeiler sind so versetzt, daß die Flamme von der Feuerung *A* sich regelmäßig unter den ganzen Herd vertheilt. Die drei vordersten Pfeiler, welche dem Feuer am nächsten sind, müssen aus sehr feuerfesten Steinen hergestellt werden. An den Seiten herum ruhen die Platten auf den Seitenmauern, welche unter dem Herde 50 mm dicker als über demselben sind. Der untere Zug *DE*, welcher also die Breite des ganzen Herdes hat und nirgends eine geringere Höhe als 305 mm, geht bei *E* in die zweite Feuerung *B*; an dieser Stelle, unter der Feuerbrücke *H*, steigt die untere Fläche so, daß der Zug nur 127 bis 152 mm Höhe behält. Die vereinigte

Flamme der beiden Feuerungen zieht dann über den Herd nach den Füchsen *II* und durch diese in den Canal *K*, welcher durch die ganze Breite des Ofens geht.

Fig. 82.

Der Canal *K* communicirt erstens hinten mit dem Canale *L*, welcher zum Hauptzugscanal *N* hinuntergeht, kann aber durch den Schieber *O* von diesem abgesperrt

Fig. 83.

werden; zweitens mit der Oeffnung *m*, welche die Flamme in den Raum *P*, zwischen dem Gewölbe und den Pfannen *F*, leitet. Dann geht der Zug durch die

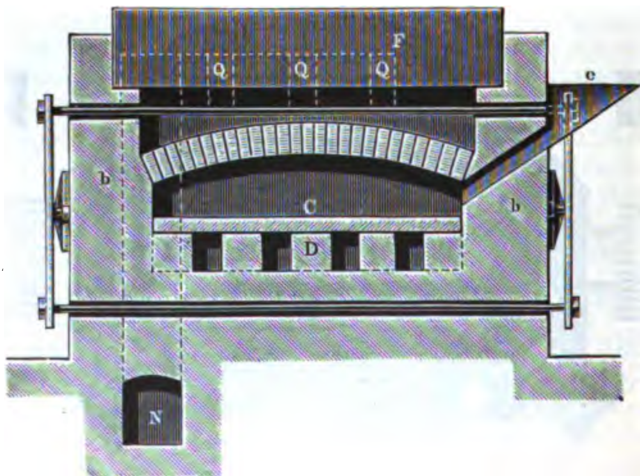
Füchse *QQQ* in den horizontalen Canal *R*, welcher durch den mit Hülfe des Schiebers *T* verschließbaren Zug *S* mit dem Hauptcanale in Verbindung steht.

Fig. 84.



Ist der Schieber *T* geschlossen, der Schieber *O* dagegen offen, so geht die Flamme aus dem Ofen direct in den Hauptcanal, ohne die Pfannen zu erwärmen; ist aber

Fig. 85.



O geschlossen und *T* offen, so geht der Zug unter den Pfannen hin. Die beiden Roste sind gleich groß, 0,9 m lang und 0,38 m breit; die Roststäbe sind aus Stabeisen von 31 mm im Quadrate; die Schürlöcher *U* und *V* sind mit beweglichen Thonplatten verschlossen. Die Vordermauer *W* der Feuerung, welche 0,457 m dick ist, ist nicht mit den Seitenmauern verbunden; sie ruht auf den

eisernen Balken y und z und wird oben durch ein Gewölbe X geschlossen. Dadurch wird es möglich, eine Reparatur an den Feuerungen, an den einzigen Stellen, welche von der Hitze stark angegriffen werden können, auszuführen, ohne daß die übrigen Theile des Ofens dabei leiden. Nur alle zehn bis zwölf Monate braucht man auch das Gewölbe über der Feuerung zu erneuern.

Durch die Feuerbrücke H geht ein Canal s, welcher kalte Luft durch kleine Oeffnungen in der gegen den Feuerraum B gekehrten Seite leitet, wodurch die Brücke abgekühlt und der Rauch besser verbrannt wird. Die Seitenmauern bb müssen besonders gut fundirt werden, da die Stabilität des Ofens wesentlich darauf beruht. Das Gewölbe ist 0,23 m dick, aus vertical stehenden Steinen gemauert und steht ganz frei. Die Fugen gehen der Länge des Ofens parallel und das Hauptgewölbe bildet mit dem Gewölbe über dem Roste B ein zusammenhängendes Ganzes mit fortlaufenden Fugen. Die Armirung des Ofens besteht aus gußeisernen Platten von 0,914 × 0,609 m, drei Stück an jeder Seite, welche durch ein Parallelogramm von Ankersäulen und Zugstangen, das auf die Mitte jeder Platte drückt, gegen die Seitenmauern gehalten werden; die vorderste der oberen eisernen Stangen, welche der Flamme von M am meisten ausgesetzt ist, wird mit einem eisernen oder thönernen Rohre umgeben. Um die Canäle K und R reinigen zu können, werden an passenden Stellen Löcher angebracht. Desgleichen befinden sich in der einen Seitenmauer vermauerte Löcher zwischen je zwei Pfeilerreihen von 0,127 m im Quadrat, um den unteren Zug zu reinigen; doch kann der Ofen jahrelang gehen, ehe der untere Zug DE sich mit Asche füllt. Die Arbeitslöcher DD werden stark überwölbt, da an dieser Stelle der Druck des Hauptgewölbes zu tragen ist. — Die Beschickung des Ofens geschieht durch die Trichter e. Es ist Sorge zu tragen, daß die auf dem Ofen angebrachten Pfannen dicht sind, damit keine Lauge durch dieselben auf das Gewölbe dringt. — Der Herd des Ofens hat einen Flächenraum von 8,93 qm; seine Länge ist 3,95 m, seine Breite 2,44 m. Er wird täglich zwölfmal beschickt, jedesmal mit 500 kg Mischung, verarbeitet also täglich etwa 6000 kg Mischung, entsprechend 2500 kg Kryolith. (NB. Hier ist nicht vom Mischen mit Fluorcalcium die Rede.) Zur Heizung werden täglich circa 800 kg Steinkohlen verbraucht; die vom Herde abziehende Wärme verursacht gleichzeitig das ganze Eindampfen der Sodalaugen bis zur Krystallisation, und zieht dann noch unter einer eisernen Platte von 5,6 qm Fläche hin, auf welcher das Trocknen des Kalksteins erfolgt. In diesem Ofen wird die Masse durch und durch glühend, ohne daß irgend ein Theil derselben schmilzt, so daß sie vollständig ausgelaugt werden kann. Auch soll darin der Kryolith fast vollständig zersetzt werden, da man auf 100 Thle. reinen Kryolith 197 Thle. Krystallsoda erhält, während die theoretische Ausbeute 204 Thle. beträgt. (Diese Angabe des Erfinders, welcher nur mit Kryolith und Kalk, ohne Fluorcalcium, arbeitete, steht im Widerspruch mit der oben angeführten von Hagemann und Jörgensen; nach Bing, Wagner's Jahresber. 1861, S. 235, soll man auf 100 Kryolith 175 Krystallsoda, mit einem Aufwande von 37,5 Steinkohle erhalten.) Wenn während des Glühens und trotz tüchtigen Umkrählens doch irgend welche Knollen entstanden sind, so muß man diese beim Herausziehen durch ein unterhalb der Arbeitsthür liegendes Sieb von dem feineren

Pulver absondern, mahlen und mit einer frischen Beschickung in den Ofen zurückbringen.

In Natrona mengt man 50 Thle. fein gemahlenen und gesiebten Kryolith mit 10 Thln. Kalkstein und 40 Thln. Aetzkalk und glüht in 16 Thomsen'schen Oefen, von denen je zwei mit den Rücken an einander gebaut sind. Eine Beschickung beträgt 475 kg und wiegt nach dem Glühen 444 kg; jeder Ofen wird sechsmal täglich (d. h. in zwölf Stunden) beschickt. Die Masse wird zwei Stunden in der Rothgluth erhalten, dann aus dem Ofen auf mit Ziegeln belegten Flächen abkühlen gelassen und von da in das Auslaugehaus gebracht.

Die aus dem Ofen gezogene Beschickung kommt nun noch heiß zum Auslaugen. Man verwendet dazu zuerst die Mutterlauge von der Krystallisation der Soda und die verdünnteren Laugen von früheren Operationen; in Berührung mit der heißen Masse erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst, und man vollendet die Operation mit heißem Wasser; wenn die Lauge nicht mehr eine bestimmte Grädigkeit zeigt, so sammelt man sie besonders auf und verwendet sie für die nächste Operation. Zu Natrona laugt man in 16 eisernen Pfannen aus, jede 2,74 m lang, 1,52 m breit und 1,06 m tief, mit einem Siebboden 76 mm über dem wahren Boden. Man erhält zuerst mit heißem Wasser eine Lauge von 40° B., welche neben Natriumaluminat noch Natriumcarbonat und Aetznatron enthält; dann erhält man noch weiter mit kaltem Wasser schwächere, bei der nächsten Operation mit zu verwendende Laugen. Das Natriumaluminat geht in Lösung und wird in die zur Behandlung mit Kohlensäure dienenden Apparate gepumpt; im Rückstande bleibt eine pulverige Masse von röthlicher Farbe, welche wesentlich aus dem bei der Reaction entstandenen Fluorcalcium besteht, gemischt mit etwas überschüssigem Calciumcarbonat, unzersetztem Kryolith, Eisenoxyd etc. und etwas Natriumaluminat, das der Auslaugung entgangen ist. Nach einer Analyse von Hagemann (bei Benzon a. a. O.) ist die Zusammensetzung dieses Rückstandes:

Fluorcalcium	62,01	Proc.
Calciumcarbonat	11,89	„
Kalk	5,62	„
Kaliumcarbonat	0,37	„
Natriumcarbonat	3,94	„
Magnesia	0,93	„
Kieselsäure	3,78	„
Eisenoxyd	5,00	„
Thonerde	5,00	„
Wasser	1,45	„

(Es lag also augenscheinlich ein älterer Abfall vor, in welchem das Natriumaluminat schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt war.)

Man war anfangs in Verlegenheit um die Verwendung dieses Artikels, und besserte damit die Wege in der Fabrik und der Umgegend aus. Seitdem hat man aber erhebliche Verwendung für ihn gefunden. Ein Theil davon wird immer wieder der Mischung zugesetzt, wie oben bemerkt; diesen erhält man jedoch beim

Auslaugen natürlich immer wieder zurück. Man versuchte den Abfall zunächst bei der Flaschenglasfabrikation zu verwenden (für andere Glassorten kann man ihn wegen seines Eisengehaltes nicht gebrauchen) und fand bald, daß er nicht nur den Glassatz leichter schmelzbar machte, sondern auch ein stärkeres Glas lieferte, das einen bedeutenden Mehrzusatz von Kalk vertrug und dadurch wieder stärker wurde. Leider kann man wegen des sich entwickelnden Fluorsiliciumgases, welches die Ofenwände heftig angreift, nur eine geringe Menge des Fluorcalciumabfalles dem gewöhnlichen Glassatze zusetzen; in Kopenhagen nimmt man 6 Proc., in Schweden 9 Proc.; doch soll man bis 20 Proc. gehen können. Eine Analyse des Glases aus der schwedischen Fabrik zeigt, daß es 1,75 Proc. Fluor enthält, während die dafür verwendeten 9 Proc. Abfall 2,75 Proc. Fluor enthalten; 1 Proc. Fluor hat sich also im Ofen verflüchtigt. — Auf Steingut und Thonwaaren erhält man mittelst des Abfallflußspathes ein hübsches weißes, ins Blaue spielendes Email. Die Verwendung des reinen Kryoliths zur Milchglasfabrikation gehört nicht hierher. In Natrona verkauft man den Flußspathabfall als Flußmittel an Hüttenwerke. In Goldschmieden verkaufte man ihn zur Herstellung von feuerfesten Ziegeln aus gleichen Theilen von Thon, Fluorcalcium und Braunkohlen, welche mit einander auf das Innigste vermengt und gebrannt wurden; diese Ziegel sind sehr hart und widerstehen der Feuchtigkeit vollkommen.

Die bräunliche, aber ganz eisenfreie, stark alkalische Lösung von Natriumaluminat wird zuweilen zur Trockniß verdampft und diese Verbindung als solche verkauft. Es ist jedoch nur ein sehr geringer Verbrauch für diesen Artikel vorhanden; die Versuche, ihn in die Glasfabrikation, als Beize für den Zeugdruck &c. einzuführen, haben wenig Erfolg gehabt. Die Lauge wird daher durch Einleiten von Kohlensäure in horizontalen, geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kesseln (von 1,5 m Durchmesser und 18 m Länge) zersetzt und dabei als Niederschlag ein natronhaltiges Thonerdehydrat und eine Lösung von Soda gewonnen. Man führt gewöhnlich an, daß diese Zersetzung einfach nach der Gleichung:



$$Al_2O_3, 3\,Na_2O + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = Al_2(OH)_6 + 3\,Na_2CO_3$$

verlaufe; dies ist aber nicht der Fall, sondern es fällt eine constante Verbindung von Thonerde, Natron, Kohlensäure und Wasser aus, bestehend aus

45 Proc. Thonerde,
20 „ Natriumcarbonat,
35 „ Wasser.

Dieser Niederschlag ist feinkörnig und scheidet sich leicht aus der Sodalauge ab; er kann allerdings von der Natriumverbindung durch langes Auswaschen mit kochendem Wasser fast vollständig befreit werden; dabei wird aber die Thonerde gallertartig und ist dann sehr schwer zu behandeln. Man hört also auf, wenn die Thonerde nur noch 2 Proc. Soda enthält und trocknet sie dann auf gemauerten Unterlagen mittelst Dampfröhren, welche sich bald mit einer Schicht Thonerde überziehen, die das Eisen vor dem Rosten und zugleich die zu trocknende Thonerde vor Verunreinigung mit Eisen schützt (aber die Wärme sehr schlecht durchlassen wird!).

Wenn man die Thonerde, was mit dem größeren Theile derselben geschieht, in schwefelsaure Thonerde (Aluminiumsulfat) verwandeln will, so wird sie nur von der anhaftenden Lauge getrennt und gleich mit verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure) vermischt, worin sie, namentlich beim Erwärmen auf etwa 110°, sehr leicht löslich ist. Man dampft die Aluminiumsulfatlösung in kupfernen Gefäßen bis zur Syrupconsistenz ein und gießt sie in Formen, worin sie in Platten von porcellanartigem Ansehen erstarrt, welche im Handel als concentrirter Alaun gehen. Der Thonerdegehalt darin wechselt von 12 bis 20 Proc.; ein so starkes Product, wie das letztere, soll man angeblich nur aus Kryolith darstellen können, thut dies übrigens kaum mehr. (Die Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$ entspricht 15,31 Proc. Al_2O_3.) Ihrer Darstellungsweise nach ist sowohl die Thonerde als das Aluminiumsulfat aus Kryolith fast völlig eisenfrei, und letzteres auch frei von überschüssiger Säure zu erhalten. Das stärkste (20procentige) Aluminiumsulfat läßt sich auch durch einen kleinen Kunstgriff leicht in einer porösen, die Auflösung desselben ungemein erleichternden Form erhalten, indem man nämlich nach dem Ausgießen in die Formen, gerade vor dem Erstarren, ein wenig Natriumbicarbonat hineinrührt, aus welchem die Kohlensäure bei dieser Temperatur entweichen muß, und den noch zähweichen Kuchen mit unzähligen Blasen, wie beim Aufgehen des Brodteiges, durchsetzt. Dieses Fabrikat ist bei den amerikanischen Consumenten als „Natrona porous alum cake" sehr beliebt.

Statt das Natronaluminat wie beschrieben zu behandeln, kann man dasselbe nach dem Löwig'schen Verfahren durch Kalk ꝛc. in Aetznatron und „colloidale" Thonerde verwandeln.

Die Kohlensäure wird stets einem Kalkofen entnommen und durch eine lange Röhrenleitung und Waschen in Koksthürmen von Staub befreit. Der früher dazu in Goldschmieden dienende Ofen ist in der ersten Auflage II, 686 ff. beschrieben und gezeichnet; hier wollen wir lieber auf die neueren, bei der Ammoniaksodafabrikation beschriebenen Formen verweisen (S. 35 ff.).

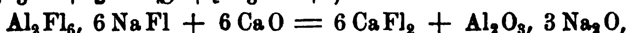
Die von dem Thonerdeniederschlage getrennte warme Lauge von Natriumcarbonat ist bei richtiger Art der Auslaugung so concentrirt, daß sie nach dem Ablassen in Kühlgefäße sofort krystallisirt (Goldschmieden); dagegen wird an anderen Orten ein Eindampfen derselben, z. B. auf den Kryolithöfen, vorgenommen. In Natrona dampft man auf 36° B. ein und läßt dann im Winter in die Krystallisirgefäße ab; im Sommer jedoch, wo die Ausbeute an Krystallen zu gering sein würde, leitet man die Lauge in riesige, bis 1000 Tonnen fassende Reservoirs aus gußeisernen Platten, worin sie den Winter über bleibt; im Frühjahr wird die Mutterlauge ausgepumpt und das auskrystallisirte Salz wie in Bergwerken mit Hacke und Haue ausgebrochen.

Die Mutterlauge wurde in Goldschmieden ohne Weiteres immer wieder in die Fabrikation zurückgenommen, da sie ungemein wenig Verunreinigungen enthält. Auch die Krystallsoda selbst aus Kryolith ist ausgezeichnet schön und rein; sie enthält höchstens 1/4 Proc. Natriumsulfat und mußte früher, um dem Vorurtheile der Käufer zu entsprechen, durch Zusatz von etwas mehr Natriumsulfat dem englischen (weniger leicht verwitternden) Fabrikate ähnlicher gemacht werden. Durch Behandlung mit Aetzkalk kann man ausgezeichnet reines Aetznatron mit

75 Proc. Na_2O daraus darstellen. Kryolithsoda (calcinirte) aus vier Fabriken enthielt nach Tissandier (Monit. scient. 1868, p. 909):

Feuchtigkeit	2,06	3,28	4,61	0,89
Natriumcarbonat . . .	88,97	95,20	91,68	93,22

Aufschließung des Kryoliths durch Kalk auf dem nassen Wege. Dieses Verfahren ist schon von Thomson angegeben worden; es wurde später von Spilsbury in England patentirt (19. Juni 1856), welcher in Folge dessen in englischen Quellen ganz irrigerweise als Vater der Kryolithsoda-Industrie bezeichnet wird. Dasselbe Verfahren wurde von Tissier aufgenommen (Wagner's Jahresber. 1857, S. 395), der aber nur den dritten Theil des Kryoliths dadurch zersetzen konnte. Sauerwein studirte dieses Verfahren näher (Wagner's Jahresber. 1862, S. 299). Wenn man 1 Mol. Kryolith (= 476 Gew.-Thln.) mit 6 Mol. gebranntem und dann gelöschtem Kalk (= 336 Gew.-Thln. CaO) oder einfacher 3 Thle. von ersterem und 2 Thle. von letzterem kocht, so geht mit Leichtigkeit folgende Zersetzung vor sich:


$$Al_2Fl_6,\ 6\,NaFl + 6\,CaO = 6\,CaFl_2 + Al_2O_3,\ 3\,Na_2O,$$

also ganz entsprechend der Zersetzung auf trockenem Wege, und zwar nach Sauerwein, im Gegensatze zu Tissier, ganz vollständig, so daß man fast die theoretische Ausbeute erhält. Nach Hahn (Hofmann's Bericht 1875, I, 638) kann man Kryolith vollständig zersetzen, wenn man 100 Thle. desselben in fein gepulvertem Zustande mit 88 Thln. zu Kalkmilch gelöschtem CaO mittelst Wasserdampf kocht; der Bodensatz muß mit einer verdünnten Sodalösung gekocht werden, um das gebildete Calciumaluminat in lösliches Natriumaluminat und in Calciumcarbonat überzuführen. Man trennt das Fluorcalcium von dem Natriumaluminat durch Auslaugen und Absetzen, und könnte natürlich das letztere, ganz wie bei dem trockenen Verfahren, durch Zersetzen mit Kohlensäure verarbeiten. Nach Sauerwein kocht man aber die Lösung von Natriumaluminat mit überschüssigem Kryolith und bewirkt folgende Reaction:


$$Al_2O_3,\ 3\,Na_2O + Al_2Fl_6,\ 6\,NaFl = 2\,Al_2O_3 + 12\,NaFl.$$

Die sich dabei ausscheidende Thonerde ist aber sehr fein vertheilt, umhüllt den noch übrigen Kryolith und verhindert ihn, seine Wirkung auszuüben; man setzt daher besser einen Ueberschuß davon zu, der nicht verloren geht. Er muß fein gemahlen sein und durch ein Rührwerk suspendirt erhalten werden. Die Operation wird in einem bleiernen Gefäße vorgenommen und das Kochen mit Dampf bewirkt. Die Zersetzung ist vollständig, wenn in der Lösung kein Aetznatron und keine Thonerde mehr nachzuweisen sind; Salmiak darf in einer filtrirten Probe keinen Niederschlag hervorbringen. Der Niederschlag von kryolithhaltiger Thonerde wird von der Fluornatriumlauge getrennt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei der Kryolith zurückbleibt und von Neuem benutzt werden kann, und auf Aluminiumsulfat verarbeitet. Die Fluornatriumlösung wird durch Kochen mit Kalk in Fluorcalcium und Aetznatron verwandelt und letzteres als solches verarbeitet.

Der Vorschlag von Sauerwein war nur im Laboratorium ausgearbeitet und muß wohl bei der Ausführung im Großen Schwierigkeiten gezeigt haben,

welche nicht von vornherein klar sind: es steht wenigstens fest, daß keine Fabrik danach arbeitete, während doch nach diesem Vorschlage die kostspielige Kohlensäure entbehrt und das werthvollere Aetznatron erhalten werden sollte. Sauerwein will aus 100 Thln. Kryolith 44 Thle. Aetznatron (= 75 Na_2CO_3) und 24 Thle. Thonerde erhalten haben.

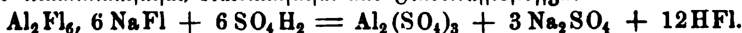
Der Vorschlag von R. Wagner (Jahresber. 1863, S. 343), den Kryolith mit Baryt zu zersetzen und das entstandene Fluorbarium dadurch zu verwerthen, daß man es durch Glaubersalz in Permanentweiß überführt, ist nicht praktisch brauchbar, da die Kosten der Darstellung von Aetzbaryt dies ausschließen und Permanentweiß überhaupt nicht in solchen Mengen verkäuflich ist, daß es als Grundlage einer Sodafabrikationsmethode dienen könnte. Das entstehende Fluornatrium sollte dann durch Aetzkalk oder besser wieder Aetzbaryt in Aetznatron umgewandelt werden.

Nach Versuchen von Schuch (Ann. Chem. Pharm. 127, 61; Wagner's Jahresber. 1863, S. 344) ist Kryolith in einem großen Ueberschusse von heißer verdünnter Natronlauge löslich, wird aber daraus durch Kohlensäure unverändert wieder gefällt. Durch Kochen von Kryolith mit concentrirter Natronlauge erhält man aber eine Lösung von Natriumaluminat und daneben in dieser fast unlösliches Fluornatrium, das man abscheiden und mit wenig Wasser auswaschen kann. Wird fein zerriebener Kryolith in einem Platingefäße bei stärkster Weißgluth geschmolzen und Wasserdampf darüber geleitet, so wird alles Fluor und Fluornatrium weggeführt und es bleibt unschmelzbare, weiße Thonerde zurück.

Nach Bauer (Deutsch. Pat. Nr. 54824) soll man Kryolith durch Kochen mit dem gleichen Gewichte Calciumcarbonat unter Zusatz von 1 Proc. Soda und 30 bis 40 Thle. Wasser zerlegen.

Aufschließung des Kryoliths durch Wasser. Lauterborn (Deutsch. Pat. Nr. 14495) will Kryolith durch Kochen mit Wasser zersetzen, wobei Fluornatrium in Lösung geht und Fluoraluminium zurückbleibt, das man zur Aluminiumdarstellung verwenden könne.

Aufschließung des Kryoliths durch Schwefelsäure. Diese ist von Persoz vorgeschlagen worden (Ann. Chim. Phys., Mai 1859, p. 102; Wagner's Jahresber. 1859, S. 213) und scheint einige Zeit lang in Kopenhagen ausgeführt worden zu sein (nach Sauerwein, Wagner's Jahresber. 1862, S. 297). Man braucht auf 1 Mol. Kryolith = 476 Thln. 6 Mol. Schwefelsäure = 588 Thln., entsprechend etwa 642 Thln. englischer (66grädiger) Säure, mit Wasser verdünnt, also etwa 3 Thle. Kryolith und 4 Thle. Säure. Die Producte der Zersetzung sind Aluminiumsulfat, Natriumsulfat und Fluorwasserstoffgas:



$$Al_2Fl_6, 6\,NaFl + 6\,SO_4H_2 = Al_2(SO_4)_3 + 3\,Na_2SO_4 + 12\,HFl.$$

Dieses Verfahren ist völlig unpraktisch, wegen der Kosten der Schwefelsäure, der Entwickelung des Fluorwasserstoffes, der schwierigen Trennung der Sulfate des Aluminiums und Natriums und des geringen Werthes des letzteren.

Elftes Capitel.

Darstellung von Soda unmittelbar aus Chlornatrium.

Durch Elektrolyse.

Die Darstellung durch Elektrolyse wird in einem besonderen Abschnitte dieses Bandes (dem vierten Buche) behandelt.

Durch Wasserdampf.

Sheridan nahm ein englisches Patent (Nr. 7426, 1837) auf die Zersetzung von Kochsalz im dampfförmigen Zustande durch Wasserdampf „oder Wasserstoff" bei heller Rothgluth. Er bildet dabei einen Apparat aus zwei conischen Oefen ab, von denen der innere zur Aufnahme des Salzes und zur Einführung von Wasserdampf, der äußere zur Bildung und Entfernung der Soda und des Salzsäuredampfes dient. Swinburne suchte 1862 (Nr. 3134) wieder um ein Patent auf dasselbe Verfahren nach; ebenso Gillard (Nr. 1790, 1861 und Nr. 1914, 1865). Dampf von 1000° C. soll angewendet und durch Platinröhren in das geschmolzene Salz eingeführt werden. Powers und Dale (Nr. 91, 1863) schlagen noch einmal dasselbe vor, wollen aber die Zersetzung durch Zusatz von Eisen-, Aluminium-, Manganoxyd ꝛc. befördern. Henry erhält für Alphonse Laurent als Nr. 3340, 1865 vorläufigen Schutz für Zersetzung von geschmolzenem Kochsalz durch überhitzten Wasserdampf.

Weldon patentirt ebenfalls als Nr. 2768, 1866 die Zersetzung von Kochsalz (wie auch von Fluornatrium oder Natriumnitrat) durch überhitzten Wasserdampf, mit Angabe eigenthümlicher Heizvorrichtungen.

Cabot (Chem. News 1875, 31, 243) beschreibt Versuche im Laboratorium über Zersetzung von Kochsalz durch überhitzten Dampf; er erhielt Salzsäure und eine alkalische Asche, nach der Formel $2\,NaCl + H_2O = Na_2O + 2\,HCl$, aber „die Ausbeute war auch nicht entfernt der Theorie entsprechend, und der Proceß kann nicht als ein technischer angewendet werden". Auch Viebt (Wagner's Jahresber. 1875, S. 383) machte Versuche über diesen Gegenstand, gleichfalls ohne irgend ein praktisch brauchbares Resultat zu erhalten, trotz dessen er hoffnungsvoll darüber bleibt.

Auf die Wirkung von Wasserdampf kommt eine „Erfindung" von Sir Francis Bolton heraus (Engl. Pat. 14 866, 1884), wonach man aus Chlornatrium Aetznatron und Salzsäure machen soll, indem man es mit Bariumsulfat oder Strontiumsulfat mischt und in einer Atmosphäre von Wasserdampf erhitzt. HCl entweicht und der Rückstand besteht aus „einem Gemische von Natrium und Barium (oder Strontium) mit einem Aequivalent Sauerstoff und einem Aequivalent SO_4, mit unzersetztem Salze und Erdsulfat". Beim Auslaugen erhält man Aetznatron und als Rückstand Barium- bezw. Strontiumsulfat, die man von Neuem anwenden soll.

Spring (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 345) macht folgende Angaben über das Verhalten von Wasserdampf gegen ein Gemisch von 10 Mol. $NaCl$ auf 1 Mol. $NaOH$. Bei 140°: keine Einwirkung. Bei 235°: kurze Entwickelung von HCl. Bei 350 bis 410°: langsame, bald aufhörende Entwickelung. Bei 500°: regelmäßige Entwickelung von HCl. Bei $1^1/_2$ stündiger Behandlung von $NaCl$ mit Wasserdampf (bei welcher Temperatur? Wohl 500°?) werden 6 Proc. in $NaOH$ umgesetzt, bei zwölfstündiger Behandlung und mehrmaligem Pulverisiren 12 Proc. Ein Gemisch von $NaOH$ mit bis 6 $NaCl$ giebt beim Schmelzen noch gar keine HCl-Entwickelung, mit bis 8 $NaCl$ sehr schwache, bei 10 $NaCl$ sehr deutliche Entwickelung.

In Bd. II, S. 407 haben wir gesehen, daß die Zerlegung von Chlornatrium durch Wasser eine stark endothermische Reaction ist, und daß dieselbe daher auch bei Anwendung von stark erhitztem Wasserdampfe bisher nur in sehr unvollkommenem Maßstabe ausgeführt werden konnte. Denkbar ist es, daß bei ungewöhnlich hohen Hitzegraden, wie sie etwa durch Verbrennung von Wasserstoff, vielleicht auch schon von Wassergas oder durch Elektricität &c., erreicht werden, im ersten Falle unter sofortiger Einwirkung des entstandenen überaus hoch erhitzten Wasserdampfes, doch eine vollständigere Zersetzung des Chlornatriums erreicht werden könnte, wie es der Verfasser schon vor einer Reihe von Jahren Fachmännern gegenüber ausgesprochen hat. Mills (Engl. Pat. Nr. 4661, 1891) glaubt das Wassergas in anderer Weise ausnutzen zu können. Wenn man nämlich durch, in einem Converter geschmolzenes Chlornatrium Wassergas leite, so entstehe Natron, Kohlenstoff und Chlorwasserstoff:



$$2\,NaCl + H_2 + CO = Na_2O + C + 2\,HCl.$$

Der Rückstand von Natriumoxyd und Kohlenstoff könne entweder durch weiteres Erhitzen auf Natriummetall, oder durch Verbrennung des Kohlenstoffes auf wasserfreies Natriumoxyd, oder durch Behandlung mit Wasser auf Aetznatron verarbeitet werden. [Hierbei ist es mir aber ganz unklar, wie das Chlornatrium in dem Converter geschmolzen erhalten und die für die Reaction außerdem erforderliche große Wärmemenge beschafft werden soll.]

Mit Sauerstoff.

Martin (Franz. Pat. Nr. 231 895, 1893) will Kochsalz im dissociirten Zustande durch Sauerstoff zersetzen. Er wendet einen Ofen mit fünf Retorten aus Schmiedeisen oder feuerfestem Thon, mit äußerer Magnesitbekleidung, an. In der Mitte dieser Cylinder befindet sich ein poröser Cylinder aus Magnesia, der einen ringförmigen Raum an den Retortenwänden übrig läßt. In diesem Raume wird das Chlornatrium bei Rothgluth verflüchtigt, und werden die Dämpfe der Wirkung von Sauerstoff oder kohlensäurefreier Luft ausgesetzt. Es entwickelt sich Chlor, während die Soda in der Retorte zurückbleibt und am Schlusse der Operation entfernt wird. [Augenscheinlich ganz unmöglich.]

Mittelst Pottasche.

Nach Wagner's Regesten der Sodafabrikation S. 16 wäre Bergman der Erste gewesen, welcher die Zersetzbarkeit einer Kochsalzlösung durch Pottasche nachwies und constatirte, daß beim Abdampfen einer gemischten Lauge zuerst Chlorkalium und dann Soda anschießt. Die erste ausführliche Beschreibung des Verfahrens rührt vom Hofapotheker Meyer in Stettin her (1784). Dieselbe Methode empfehlen Samuel Hahnemann, Wiegleb und Westrumb, Kastelleyn und Remler. In England wurde 1802 bis 1815 zu Walker am Tyne von Losh Soda nach Lord Dundonald's Patent von 1795 in der Weise fabricirt, daß gleiche Gewichtstheile russische Pottasche (zu 40 Pfd. St. die Tonne) und Kochsalz in einem Ofen getrocknet, mit gelöschtem Kalk und Kohlenklein gemischt und im Flammofen geschmolzen wurden. Die Schmelze wurde ausgelaugt und eingedampft, bis man beim Abkühlen Chlorkalium auskrystallisirt erhalten konnte. Nach einer zweiten Krystallisation desselben Salzes wurde die Mutterlauge eingedampft, der Trockenrückstand geglüht und zur Darstellung von Krystallsoda aufgelöst. Aus 40 Ctrn. der Mischung von Kochsalz und Pottasche erhielt man 20 Ctr. Chlorkalium und 20 Ctr. „Britische Asche" (calcinirte unreine Soda), oder statt der letzteren 30 bis 40 Ctr. Krystallsoda. Die „Britische Asche" wurde zu 16 bis 20 Pfd. St. die Tonne verkauft; die Krystallsoda als „Pottaschensoda". Die Krystallisation fand in kleinen, flachen Bleigefäßen, nur während der Wintermonate, statt.

Hierher gehört auch das Verfahren von Bischof (Polyt. Journ. 4, 380; Wagner's Regesten, S. 16), welcher Natriumcarbonat dadurch darzustellen suchte, daß er in eine wässerige Lösung von gleichen Aequivalenten Pottasche und Kochsalz Kohlensäuregas einleitete, wobei Natriumbicarbonat sich abschied und Chlorkalium in der Mutterlauge blieb.

Es ist kaum nöthig anzuführen, daß bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen der Pottasche und Soda solche Verfahren absolut aussichtslos sind.

Auf etwas anderem Wege wollte Weldon verfahren (Engl. Pat. Nr. 980, 1881). Er wollte aus einer Lösung von $NaCl$ und K_2CO_3 durch Kohlensäure Natriumbicarbonat ausfällen. In der Mutterlauge ist KCl, das man mit MgO oder $MgCO_3$ und CO_2 behandeln soll; es fällt ein Niederschlag von Kaliummagnesiumcarbonat, den man durch Kochen mit Wasser wieder in $MgCO_3$ und K_2CO_3 zersetzt (s. u. S. 166).

Mittelst Aetzkalk.

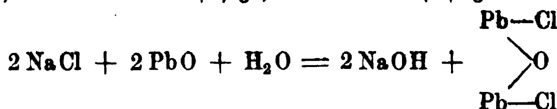
Scheele (Wagner's Regesten, S. 16) nahm 1773 wahr, daß aus einem feucht gehaltenen Gemische von Kochsalz und Aetzkalk an der Luft nach einigen Wochen Soda efflorescire. Wie es scheint, wurde diese Beobachtung auch unabhängig von Scheele von den französischen Chemikern Proust, Pelletier und Deyeux gemacht. Auf dieses hin erhielten 1782 Guyton-Morveaux und Carny ein französisches Privilegium zur Sodabereitung, welches in der That

kurze Zeit zu Croisic in der Picardie ausgebeutet wurde, aber ohne erhebliche Ergebnisse. (Wagner's Regesten, S. 16.)

Aus einer Lösung von Kochsalz schlägt eine Lösung von Calciumcarbonat Natriumbicarbonat nieder; möglicherweise geht durch diese Reaction die Bildung von Sodaeffloreſcenzen in kochsalzhaltigem Terrain vor sich.

Mittelst Bleioxyd.

Im Jahre 1773 machte Scheele (Wagner's Regesten, S. 14) die Bemerkung, daß das Kochsalz durch Bleiglätte zersetzt werde; eine Kochsalzlösung, durch eine Schicht von Bleiglätte filtrirt, werde zu Aetznatron, welches an der Luft in Soda übergehe. Die dabei vor sich gehende Reaction ist folgende:



$$2\,NaCl + 2\,PbO + H_2O = 2\,NaOH + \begin{matrix} Pb-Cl \\ >O \\ Pb-Cl \end{matrix}$$

Diese Beobachtung wurde 1775 durch Bergman bekannt gemacht. In England wurde nach Kirwan schon 1782 Soda nach diesem Verfahren fabricirt, und der dabei bleibende gelbe Rückstand als gelbe Farbe verwendet. Letzteres wurde als Hauptproduct 1787 von Turner für England patentirt, und das basische Chlorblei hat seitdem den Namen Turners-Gelb behalten; das Natron war dabei nur Nebenproduct. Göttling (1781) und Achard (1784) kannten das Verfahren und sprachen sich dagegen aus. Im Jahre 1792 wurde es in Frankreich auf den Namen Curandau patentirt, und taucht 1793 in dem Gutachten der Commission des Wohlfahrtsausschusses, aber als das Verfahren von Chaptal und Bérard, auf, wo ihm ein günstiges Zeugniß ausgestellt wird.

Wie schon Bd. II, S. 380 erwähnt, war dieses Verfahren dasjenige, welches von Losh zu Walker zuerst angewendet wurde. Man mischte dort 50 Thle. fein gepulverte Glätte nach und nach mit $12^1/_2$ Thln. Kochsalz, aufgelöst in 55 Thln. Wasser, indem man immer einige Stunden ruhig stehen ließ, bis sich eine weiße Kruste gebildet hatte, und diese erst aufbrach und in die Masse einmischte, ehe man mehr Kochsalzlösung zusetzte. Nach zwei bis drei Tagen war Alles fertig; die kaustische Soda wurde mit Wasser ausgelaugt und der gelbe Rückstand geschmolzen und als Farbe verkauft, oder, da dies doch nicht immer anging, das Blei mit bedeutendem Verluste daraus wieder regulinisch erschmolzen. Nach Clapham (Chem. News. **21**, 148) wurden bei diesem Verfahren im besten Falle 5,6 Proc. des Salzes zersetzt, was nur bei dem damaligen hohen Preise der Soda noch einen Vortheil übrig lassen konnte. Das englische Patent von Watt und Tebbutt, Nr. 7538, 1838 bringt unter Anderem dieses Verfahren wieder, schreibt aber vor, das Bleioxyd und Kochsalz zusammen zu kochen. Ein Patent von J. Hunt (Nr. 8056, 1839), wenn es überhaupt einen Sinn hat, gehört hierher; man soll danach Kochsalz mit metallischem, granulirtem Blei oder Zink zusammenreiben. 1840 gab Anthon in Prag auf Grund von im Kleinen angestellten Versuchen ein günstiges Urtheil über das Bleioxydverfahren ab. 1866 (Nr. 2077) wurde auch von Rowbotham noch einmal ein, freilich nur bis zum ersten Stadium gediehenes, Patent für die

ursprüngliche Scheele'sche Methode nachgesucht; aber ernstlich wurde die Sache erst wieder 1869 von Bachet (Engl. Pat. Nr. 939, 1889 und Nr. 2401, 1870) aufgenommen, dessen Verfahren 1870 in derselben Fabrik zu Walker, welche früher Losh gehört hatte, in größerem Maßstabe versucht, aber bald wieder eingestellt wurde. Der Hauptunterschied der Methode von Bachet von den früheren war, daß er noch Kalkhydrat zusetzte. 250 kg einer Mischung von 100 Glätte, 70 Kochsalz und 50 Kalkhydrat wurden mit etwas Wasser in einer Mühle gemahlen. Es tritt sofort eine Zersetzung ein, indem Aetznatron, Chlorblei und Bleihydroxyd (welches merkwürdigerweise auf Kochsalz nicht einwirkt) entstehen; aber nur 19 bis 20 Proc. des Kochsalzes werden umgewandelt. Die weiße teigige Masse wird stark gepreßt, und die abfließende klare Lösung von Aetznatron und Kochsalz mit neuen Mengen von Aetzkalk und Bleioxyd vermahlen. Man kann so allmälig 47 bis 50 Proc. des Kochsalzes in Aetznatron überführen. Die zuletzt abgepreßte Lösung wird durch eine Schicht von Kalkhydrat filtrirt, um sie von etwas gelösten Bleiverbindungen zu befreien, und durch Eindampfen concentrirt, wobei ein großer Theil des Chlornatriums sich ausscheidet und ausgesoggt werden kann. Man konnte auf diese Weise eine kaustische Soda von 70 Proc. Na_2O, also von ganz genügender Stärke, produciren. Die Hauptsache bleibt aber noch übrig, nämlich die Regeneration des Bleioxyds, und hieran scheiterte das Verfahren. Die in der Presse zurückbleibenden Kuchen von Chlorblei, Bleihydroxyd, unveränderter Glätte und Kalkhydrat wurden erst behufs Ueberführung des Bleihydroxyds in Bleioxyd auf 173° erhitzt und die Masse wurde sodann in kochendes Kalkwasser eingetragen, wobei das Chlorblei ebenfalls in Bleioxyd übergeht; der Rückstand wird dann von Neuem zur Zersetzung von Kochsalz angewendet; das Filtrat, welches noch Blei enthält, wird durch Abkühlung und Krystallisation und schließlich durch Zusatz von Kochsalz fast vollständig davon befreit. Aber abgesehen davon, daß diese Regeneration nicht ohne bedeutende Bleiverluste auszuführen war, zeigte sich das regenerirte Bleioxyd häufig viel weniger activ als das frische; vermuthlich weil viel Carbonate von Calcium und Blei entstanden, welche nicht nur dem Kochsalze gegenüber nicht activ sind, sondern auch die Wirkung des Bleioxyds zu beeinträchtigen scheinen. Nach längeren Versuchen mußte die Methode als unbrauchbar aufgegeben werden (Wagner, Jahresber. 1869, S. 182; 1870, S. 176; Chem. News. **21**, 148; Bull. Soc. Chim. **19**, 187).

Auch Zinkoxyd ist für den gleichen Zweck vorgeschlagen worden, aber ohne weiteren Erfolg.

Die Bleioxyd-Methode wurde nochmals durch ein englisches Patent von Knab aufgenommen (Nr. 3082, 1877). Man soll das Kochsalz mit seinem Aequivalent Bleiglätte mischen, das Fünffache an Wasser zusetzen und mit Dampf auf 80 bis 90° erhitzen. Nach einigen Stunden sei die Umwandlung vollzogen. Die Masse wird mit hydraulischen Pressen von dem größten Theile des Aetznatrons befreit und der Rest desselben durch Anrühren des Chlorbleies mit Wasser und abermaliges Auspressen gewonnen. Das Chlorblei wird durch Zusammenrühren mit der äquivalenten Menge Ammoniumcarbonat und mit Wasser augenblicklich zersetzt, wobei sich eine Salmiaklösung und Bleicarbonat bilden. Das letztere wird als solches verkauft oder durch Glühen wieder in Bleioxyd verwandelt,

während die entwickelte Kohlensäure mit dem aus dem Salmiak entwickelten Ammoniak wieder Ammoniumcarbonat bildet. Um das Chlor des Salmiaks nicht zu verlieren, wird derselbe nicht mit Kalk, sondern mit Manganoxydul zersetzt, wobei NH_3 und $MnCl_2$ entstehen. Dieses wird durch Erhitzen bei Luftzutritt unter Freiwerden des Chlors in Mangansesquioxyd verwandelt. Da dieses den Salmiak nicht zersetzt, so wird es wieder durch Erhitzen mit Schwefel unter gleichzeitiger Bildung von SO_2 in MnO umgewandelt. Dieses, namentlich in seinem letzten Theile, höchst complicirte Verfahren beruht auf Reactionen, von denen mehrere schon längst als völlig unvollkommen eintretend erwiesen sind, und hat somit gar keinen technischen Werth.

Ein neues Patent der Société anonyme Lorraine industrielle (Deutsch. Pat. Nr. 23 791) will zur besseren Trennung des Chlorbleies vom Aetznatron Alkohol verwenden, und aus dem Chlorblei durch weißes Roheisen metallisches Blei regeneriren.

Romiquières (Engl. Pat. Nr. 14 977, 1888) will das Bleiverfahren folgendermaßen ausführen. Zwei mit einander communicirende Kessel werden zu zwei Dritteln mit fein vertheiltem Blei angefüllt. In einen derselben läßt man eine concentrirte Aetznatronlauge, die ein wenig Natriumsulfat enthält, soweit einlaufen, daß das Blei eben bedeckt ist, erhitzt und bläst Luft bis zu einem Drucke von vier oder fünf Atmosphären ein. Dann treibt man die Lösung in den zweiten Kessel hinüber und setzt den Proceß hier fort, bis alles Blei oxydirt und als Natriumverbindung, Na_2PbO_2, aufgelöst ist. Wenn man diese Lösung mit Chlornatrium behandelt, so erhält man einen Niederschlag von Chlorblei und eine Lösung von Aetznatron, und zwar doppelt so viel als man zur Bildung des Bleioxydnatrons gebraucht hatte. Durch Einblasen von Kohlensäure während der Behandlung mit Chlornatrium kann man Natriumcarbonat erhalten. [Was soll man mit dem Chlorblei anfangen?]

Mit Ammoniak und Kohlensäure.

Das Ammoniaksodaverfahren, Buch I.

Mit Magnesia und Kohlensäure.

Weldon's Engl. Pat. Nr. 629, 1866. Man soll ein Gemenge von Kochsalz, kaltem Wasser und Magnesia oder Magnesiumcarbonat in einem geschlossenen Gefäße, mit oder ohne Umrühren, mit hineingepreßtem Kohlensäuregas sättigen. Es bilde sich lösliches Magnesiumbicarbonat, welches sofort sein Aequivalent Chlornatrium zersetzt, indem sich Chlormagnesium bildet, welches in Lösung bleibt, und Natriumbicarbonat, das sich größtentheils zu Boden setzt. Die Lösung von Chlormagnesium soll man zur Trockniß verdampfen und den Rückstand erhitzen; die Salzsäure wird ausgetrieben und condensirt, und die Magnesia wieder zum Gebrauche zurückerhalten. Das Natriumbicarbonat sollte durch Calciniren in Soda verwandelt und ganz umsonst erhalten werden; denn nach Weldon sollte die als Nebenproduct erhaltene Salzsäure alle Kosten decken. Die Reaction wäre folgende:



$$2\,NaCl + MgCO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3 + MgCl_2.$$

Wagner (Jahresber. 1873, S. 256) meint, daß dieser Proceß das vollkommenste Sodaverfahren sei; man sollte aber wohl vielmehr sagen: sein würde, wenn die Reactionen so glatt vor sich gingen, als Weldon es damals hinstellte; aber bekanntlich ist dies nicht von weitem der Fall, und als Sodafabrikationsverfahren ist das Magnesiaverfahren unbrauchbar, während es für die Pottaschefabrikation von Engel aufgenommen wurde. In dieser Verbindung hat auch Weldon später wieder ein Patent genommen (Engl. Pat. Nr. 980, 1881), wonach man eine Lösung von Chlornatrium und Kaliumcarbonat mit Kohlensäure sättigen, und die vom ausgeschiedenen Natriumbicarbonat getrennte Lösung von Chlorkalium durch Magnesia und Kohlensäure wieder in Kaliumcarbonat überführen solle (S. 163).

Lanquetin (Engl. Pat. Nr. 3846, 1881) beschreibt ganz das alte Weldon'sche Verfahren von 1866, nur daß er statt reinem Magnesiumcarbonat Dolomit anwendet, was durch die Beimischung von Calciumcarbonat zum ausgefällten Natriumbicarbonat das Verfahren vollends unpraktisch macht.

Eine Verbesserung des Weldon'schen Magnesiaverfahrens wird von Carthaus beschrieben (Deutsch. Pat. Nr. 79 221). Um das Ausfallen von basischen Magnesiasalzen zu hindern, soll man nicht das Chlornatrium und die Magnesia gleichzeitig mit Wasser und Kohlensäure unter Druck behandeln, sondern das Kochsalz bezw. Salzsoole in äquivalenter Menge in die bereits fertig dargestellte Magnesiumbicarbonatlösung eintragen, zweckmäßig unter Zusatz einer geringen Menge von Ammoniaksalz zum Kochsalze, und in möglichst concentrirten Lösungen. Das Natriumbicarbonat und Chlormagnesium werden in bekannter Weise weiter behandelt. Nach dem Zusatzpatente Nr. 81 103 soll man die Chlormagnesiumlösung immer wieder von Neuem anwenden, bis sie mit $MgCl_2$ gesättigt ist, worauf sie auf Magnesia verarbeitet wird.

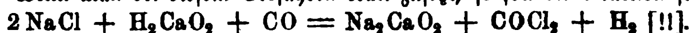
Mit Kohlensäure.

Hugo Müller (Deutsch. Chem. Ges. Ber. III, S. 40) hat bemerkt, daß Kohlensäure in kochsalzhaltigem Wasser etwas löslicher als in reinem Wasser ist, indem dabei etwas Kochsalz von der Kohlensäure zersetzt wird, unter Freiwerden von Salzsäure, welche man durch ihre zerstörende Wirkung auf Ultramarin nachweisen kann.

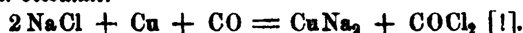
Schon 1866 will Carl Funck, wie er in der Chem.-Ztg. 1879, S. 660, berichtet, vorgeschlagen haben, Soda durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf Kochsalz darzustellen, indem man in eine gesättigte Kochsalzlösung von unter 0° Kohlensäure unter einem Drucke von 36 Atmosphären einleite. Das ausgeschiedene Natriumbicarbonat wird unter unverändertem hohen Druck abfiltrirt und aus der Lösung die Kohlensäure und die Salzsäure der Reihe nach abdestillirt. — Eine Kritik dieses Vorschlages wird man mir ersparen.

Lancaster (Engl. Pat. Nr. 4122, 1879) will auf 800° C. überhitzten Dampf in Kalkstein einleiten, das angeblich dadurch entstehende Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff in geschmolzenes Kochsalz einleiten, und so neben Soda Chlor und HCl erzeugen.

Mit Kohlenoxyd und Kohlensäure. Benze (Deutsch. Pat. Nr. 73 935), sowie Benze und Hardtmuth (Pat. Nr. 74 937 und 74 976) wollen Aetzalkali und Chlor aus Alkalichlorid durch Erhitzen mit CO und CO_2 darstellen. Sie benutzen einen sich nach unten conisch erweiternden Eisenmantel mit Graphitauskleidung, ruhend auf einem Gußeisensockel. Der Boden wird durch einen flachen Conus gebildet, welcher auf demselben Sockel ruht und dessen Rand in eine unterhalb des Mantels angebrachte Rinne taucht. An der Spitze des Bodenconus mündet die Düse einer Windleitung. Den oberen Verschluß des Ofens bildet ein Deckel mit eingeschliffener Beschickungsplatte; darunter ist das Ableitungsrohr für Chlor; alles mit Graphit verkleidet. Das untere Drittel des Apparates wird mit Holzkohle oder Koks gefüllt, der obere Raum mit einem Gemenge von Holzkohle oder Koks mit Salz. Durch die unten zutretende Gebläseluft wird die Verbrennung des Kohlenstoffs eingeleitet, wobei das Natrium in Carbonat übergeht und das Chlor frei wird. Das gebildete Alkalicarbonat sammelt sich in der unteren Rinne, während das Chlor oben noch mindestens mit 600° entweichen soll. Wenn man bei diesem Verfahren Kalk zusetzt, so soll die Reaction sein:


$$2\,NaCl + H_2CaO_2 + CO = Na_2CaO_2 + COCl_2 + H_2 \text{ [!!]}.$$

Nach einem weiteren Patente derselben Erfinder (Nr. 75 272) soll man dem Kochsalze ein Metall, oder Kohle und ein Metall zusetzen, und soll dann z. B. Kupfernatrium entstehen, aus dem man durch Auslaugen mit Wasser Kupfer und Aetznatron bekommt:


$$2\,NaCl + Cu + CO = CuNa_2 + COCl_2 \text{ [!]}.$$

Uebrigens findet sich in dem Engl. Pat. Nr. 5457, 1880 von Duryee schon die Zersetzung von Kochsalz, gemengt mit Kohlenstaub, in einem rotirenden Cylinder durch Gebläseluft, wobei Alkali und Chlor entstehen soll.

Mit Kohle und Schwefelsäure.

W. Robinson (Engl. Pat. Nr. 10 080, 1885) mischt Salz, Kohlenpulver und Schwefelsäure innig zusammen, erhitzt in einem Ofen und behandelt die Gase zur Gewinnung von Salzsäure, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, den Rückstand im Ofen aber „nach wohlbekannten Methoden“ zur Gewinnung von Natriumcarbonat, Bicarbonat, Schwefel, Schwefelwasserstoff &c. — Kritik ganz unnöthig.

Mit schwefliger Säure und Ammoniak.

Tauber (Deutsch. Pat. Nr. 43 921) leitet in gesättigte Chlornatriumlösung unter Abkühlung die nöthige Menge Ammoniak und schweflige Säure bis zur eben beginnenden sauren Reaction ein, um ein Natriumammoniumsulfit zu bilden:


$$4\,NaCl + 4\,(NH_4)_2SO_3 = 2\,Na_2SO_3,\,(NH_4)_2SO_3 + 4\,NH_4Cl + 2\,NH_3.$$

Der größte Theil des Doppelsalzes scheidet sich aus und wird von Chlorammonium durch Ausschleudern getrennt und auf 110° erhitzt, wobei Ammoniak, schweflige Säure und Wasser sich verflüchtigen und wieder in Chlornatrium eingeleitet werden, während neutrales Natriumsulfit zurückbleibt:


$$2\,Na_2SO_3,\,(NH_4)_2SO_3 = 2\,Na_2SO_3 + 2\,SO_2 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Dieses Salz wird durch Kochen mit Kalk zersetzt, wobei Calciumsulfit als „Nebenproduct“ entsteht.

Mit Phosphorsäure.

Nach Delhaye (Engl. Pat.-Nr. 4871, 1887) soll man Calciumphosphat mit Salzsäure zersetzen, dem Gemenge Schwefelsäure zusetzen, vom Gyps abfiltriren, die saure Lösung von Phosphorsäure und Salzsäure mit Chlornatrium erhitzen, bis alle Salzsäure entwichen ist und das sich bei 200° bildende Mononatriumphosphat durch Kochen mit Kalkmilch in Aetznatron und Calciumphosphat verwandeln [?].

Mit pyrophosphorsaurem Blei oder Zink.

Margueritte patentirte 1854 (Nr. 2700) in England folgendes Verfahren: Kochsalz wird mit pyrophosphorsaurem Blei oder Zink erhitzt. Es bildet sich pyrophosphorsaures Natrium, welches zurückbleibt, und Chlorblei oder Chlorzink, welche sich verflüchtigen und in Condensationskammern aufgefangen werden. Das Natriumsalz, in Wasser aufgelöst und mit Kalk gekocht, giebt eine Lösung von Aetznatron und einen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Calcium. Der Niederschlag wird mit den vorher condensirten Metallchloriden gekocht und giebt lösliches Chlorcalcium, welches man wegwirft, neben unlöslichem Blei- oder Zinkpyrophosphat, welche von Neuem zur Zersetzung von Kochsalz angewendet werden. Das Aetznatron kann man, wenn man will, durch einen Strom Kohlensäure in Soda verwandeln.

Mit Natriumphosphat.

Nach Arrott's Engl. Pat. Nr. 2446, 1872 soll man Trinatriumphosphat (Na_3PO_4), in Wasser gelöst, mit Kohlensäure oder Natriumbicarbonat behandeln; es bilden sich Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) und Soda, welche man durch fractionirte Krystallisation trennt. Das Dinatriumphosphat wird durch Schmelzen von zwei Aequivalenten mit etwas mehr als einem Aequivalent von Kochsalz wieder in Trinatriumphosphat übergeführt. Als Nr. 2236, 1873 patentirte Arrott ein Verfahren, Soda und Chlor durch Glühen von Ferriphosphat mit Kochsalz unter Mitwirkung von Luft und Dampf darzustellen. Die entweichende Salzsäure wird wie gewöhnlich condensirt; der Rückstand enthält neben Eisenoxyd Natriumphosphat, welches ausgelaugt und durch Kalk in Aetznatron und Calciumphosphat umgesetzt wird; letzteres dient dazu, um mit dem in Salzsäure aufgelösten Eisenoxyd wieder Ferriphosphat zu bilden. Eine Kritik dieser Vorschläge ist wohl unnöthig.

Mit Natriummetaphosphat.

Nach Siebel (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, S. 1786) wird Natronsalpeter mit metaphosphorsaurem Natron in einem retortenartigen Gefäße zusammengeschmolzen, wobei neben entweichender Salpetersäure, welche wie gewöhnlich con-

densirt wird, sich ein basisches Salz bildet; man behandelt mit wenig Wasser, dann mit Kohlensäure, wobei sich kohlensaures und phosphorsaures Natron bilden, laugt diese aus, verdampft auf 40° B., setzt concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat zu, läßt erkalten und das Phosphorsalz, $Na(NH_4)HPO_4$, krystallisiren und erhält so in der Lösung etwa zwei Drittel des Natrons als Carbonat, vermengt mit etwas Phosphorsalz. Man leitet, um es zu reinigen, Kohlensäure durch die Lösung, wodurch sich Natriumbicarbonat ausscheidet; die Mutterlauge wird bei Auflösung der nächsten basisch-phosphorsauren Natronschmelze zugesetzt. Das abgepreßte Phosphorsalz wird erhitzt, das freiwerdende Ammoniak wieder auf Ammoniumcarbonat verarbeitet und das zurückbleibende Metaphosphat wie oben verwendet. Der Erfinder dieses sehr complicirten und unpraktisch aussehenden Vorschlages sieht seine Hauptschwierigkeit nur in der Wahl eines passenden Materiales für die Gefäße, wozu er Graphit vorschlägt.

Mit Kieselsäure und Wasserdampf.

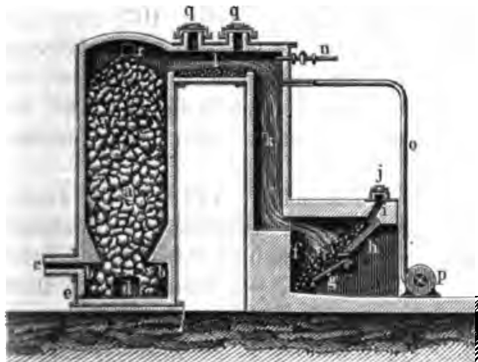
Beim Schmelzen vereinigen sich Kochsalz und Kieselsäure nicht mit einander, sondern das erstere schmilzt viel früher, lagert sich als eine Decke über der Kieselsäure und verdampft eher, als daß die Letztere in Wirkung treten könnte. Nur in minimen Mengen und ganz oberflächlich tritt allerdings eine Verbindung ein, wie sie ja z. B. bei der Salzglasur der Steinzeugwaaren entsteht; aber hier wirkt das Kochsalz schon in dampfförmigem Zustande, und die Reaction wird wahrscheinlich erst durch den in der Feuerluft vorhandenen Wasserdampf ermöglicht. Man muß also, um diese Reaction im Großen zu benutzen, von vorn herein Wasserdampf mit in Anwendung bringen. Schon Gay-Lussac und Thénard gründeten hierauf 1809 einen Vorschlag zur Sodafabrikation. Blanc und Bazille erlangten (Nr. 8386, 1840) ein englisches Patent auf dieses Verfahren, welches sie folgendermaßen ausführen wollten. 280 Thle. Kochsalz und 200 Thle. Sand, innig gemischt, werden lose in liegende gußeiserne, von der Flamme ganz umgebene und auf Kirschrothgluth erhitzte Cylinder gebracht. Durch die Achse jedes Cylinders geht ein weites, mit vielen Löchern durchbohrtes Rohr zum Einführen des Wasserdampfes; am Ende des Rohres führt ein weites Rohr von Porcellan oder Steingut den Kochsalz- und Salzsäuredampf ab. Der Wasserdampf muß langsam und gleichförmig eintreten, so zwar, daß die Temperatur nie unter Kirschrothgluth sinkt; alsdann wird die Umsetzung des Gemenges in neutrales Natriumsilicat und Salzsäure nach der Formel $2\,NaCl + SiO_2 + H_2O = Na_2SiO_3 + 2\,HCl$ leicht und vollständig [?] vor sich gehen. Das Rohr zum Ableiten der Gase mündet in eine weite Kammer zum Absetzen des verflüchtigten Kochsalzes, welche sich dann in einen Condensationsapparat für Salzsäure fortsetzt, der aber unter sehr schwachem Drucke arbeiten muß. Das wie oben erhaltene neutrale Natriumsilicat ist sehr schwer löslich, kann daher nach dem Zerkleinern durch Auswaschen von unzersetztem Kochsalz befreit werden und wird durch Zusammenschmelzen mit zwei Dritteln seines Gewichtes Soda in löslicheres basisches Natronwasserglas verwandelt. Letzteres wird noch heiß in Wasser

abgelöscht, aufgelöst und durch einen Strom Kohlensäure (aus einem Kalkofen) in Soda und gefällte gallertartige Kieselsäure zerlegt. Letztere ist zur Darstellung von feinem Glase brauchbar. — Daß diese Methode unbrauchbar ist, liegt auf der Hand; man opfert 60 fertige Soda für je 100 Rohsilicat, und wird dann mit der gallertartigen Kieselsäure sicher viel Soda durch unvollkommenes Auswaschen verlieren — alles ganz unabhängig von der Schwierigkeit der Zersetzung des Kochsalzes.

Fritsche erhielt 1858 ein österreichisches Patent auf die Umwandlung von Kochsalz durch Kieselsäure und Wasserdampf in Soda; Näheres darüber ist nicht angegeben (Wagner's Jahresber. 1858, S. 118).

In England ist dasselbe Verfahren Gegenstand mehrerer Patente gewesen; das einzige jedoch, welches anfangs versprach, erfolgreiche Resultate zu geben, ist dasjenige von Gossage (Nr. 2050, 1862). Er wendete einen eigenthümlichen Apparat an, welcher durch Fig. 86 versinnlicht ist. *a* ist ein Thurm aus feuerfesten Steinen, unten verengt und dann wieder erweitert; er ist mit Quarzstücken nahezu angefüllt; unten muß aber, in Folge seines Baues, bei *b* ein Raum ringsherum frei bleiben, der mit dem Canal *c* zum Abziehen der Gase communicirt. Durch die Oeffnung *d*, welche für gewöhnlich geschlossen ist, können Quarzstücke herausgezogen werden. Durch die Oeffnung *e* kann das geschmolzene Natriumsilicat abfließen. In dem Gasgenerator *f* brennen Steinkohlen mit unzureichendem Luftzutritte, so daß brennbare Gase entstehen; *g* Roststäbe, *h* schiefliegende Feuerplatte, *i* Beschickungsrumpf, *kl* Gascanal. *n* Rohr zur Einführung von Wasserdampf, *o* Rohr zur Einführung von gepreßter, dem Ventilatorgebläse *p* entströmender Luft. Die Sohle des Canals *l* wird durch die Oeffnungen *qq* mit Kochsalz beschickt. Durch *r* werden nach Erforderniß Quarzstücke nachgefüllt. Mit Hülfe des Generators *f* und des Gebläses *p* kann man sehr große Hitze in dem Thurme *a* hervorbringen, und wenn dies geschehen ist, trägt man durch *qq* Kochsalz ein, welches sich verflüchtigt, und mit Hülfe des Wasserdampfes aus *n* den glühenden Quarz zersetzt; es entsteht dabei Natriumsilicat und Salzsäuregas, welches letztere gemengt mit den rückständigen Gasen aus *c* entweicht und [schwer genug!] condensirt wird. Das Natriumsilicat wird zur Glasfabrikation, oder als Wasserglas benutzt, oder mit Aetzkalk in Aetznatron, oder durch Einleiten von Kohlensäure in Soda umgesetzt. Denselben Apparat soll man auch, statt mit Quarz, mit Thonerde beschicken können und dabei Natriumaluminat erhalten (s. u.); oder auch mit Thon, oder Thonschiefer, oder Feldspath, Granit u. dergl., wobei Gemenge von Natriumsilicat und Aluminat erhalten werden sollen.

Fig. 86.



Letzteres hat Gossage wohl nie verwirklicht; dagegen hat er allerdings einige Zeit lang auf dem beschriebenen Wege Natriumsilicat gemacht, und daraus erhaltene Soda 1867 in Paris ausgestellt. Was sie gekostet hat, erfuhr man freilich nicht; so viel ist sicher, daß das Verfahren schließlich völlig aufgegeben werden mußte; der enormen Hitze konnten die Apparate nicht widerstehen; die Zersetzung war sehr unvollständig und die Salzsäure sehr schwer zu condensiren.

Brisse suchte Gossage's Verfahren dadurch zu verbessern, daß er auf der Sohle eines geneigt construirten Flammofens Kochsalz bis zum Schmelzen erhitzte, dann Kieselsäure als feines Pulver eintrug und durch die Masse überhitzten Wasserdampf einleitete. Das so erhaltene Natriumsilicat wird bei höherer Temperatur mit Calciumcarbonat behandelt und die Masse ausgelaugt, wobei man Soda und Calciumsilicat erhält, aus welchem man durch Salzsäure [sic!] die Kieselsäure abscheidet und von Neuem benutzt (Wagner's Jahresber. 1867, S. 187).

Während die oben beschriebenen Verfahren augenscheinlich unbrauchbar sind, mag der von Ungerer gemachte Vorschlag (Polyt. Journ. **197**, 343) ausführbarer sein, das Gemenge von Kochsalz und Sand mit Hülfe von Wasserdampf nur zum Fritten zu bringen und dann zur Glasfabrikation zu verwenden; von einer Verwendung der Fritte für Sodafabrikation spricht Ungerer nicht, und würde sie sich auch wohl durchaus nicht dazu eignen, ihrer Schwerlöslichkeit wegen.

Der Curiosität wegen sei angeführt, daß als Nr. 449, 1854 Cowper (für Laureau) sich in England die Zersetzung der natürlichen oder künstlichen Silicate durch sechsmonatliche Gährung in abwechselnden Schichten mit Stroh, Sägemehl ꝛc. patentiren ließ. Nach Verlauf dieser Zeit sollte man die Masse mit dicker Kalkmilch tränken und in einem Ofen calciniren; beim Auslaugen gebe sie sehr reine kaustische Soda, und der Rückstand sei als Puzzuolane zu verwenden [!].

Williams (Engl. Pat. Nr. 5406, 1881) patentirte nochmals die Reaction von Wasser- und Kochsalzdämpfen auf Kieselsäure.

Sandervâl (Compt. rend. **116**, 41) will durch Erhitzen von Chlornatrium mit Kieselsäure in porösen Thonretorten Natriumsilicat und Chlor erhalten.

Martin (Franz. Pat. Nr. 210676) erhitzt Bisulfat von der Salpetersäurefabrikation mit Kohlenklein und Schlacken von Kohlenfeuerungen in einer eisernen Retorte auf Rothgluth; es entsteht Natriumsilicat und SO_2, die man durch glühenden Koks in Schwefelkohlenstoff umwandeln soll u. dergl. Aus dem Natriumsilicat soll man durch Kalk Aetznatron machen. Auch aus Chlornatrium soll man durch Erhitzen mit Schmiedeschlacken, gelatinöser Kieselsäure und Kalk Natriumsilicat und sich verflüchtigendes Eisenchlorid erhalten.

Ein sehr eigenthümliches, aber kaum ernst zu nehmendes Verfahren ist von dem berühmten Erfinder des basischen Flußstahlprocesses, S. G. Thomas, patentirt worden (Deutsch. Pat. Nr. 30209; Engl. Pat. 5849, 1883; nur vorläufiger Schutz). Man soll in einen Converter Blöcke bringen, die aus Chlornatrium oder Chlorkalium mit Zusatz von Eisenoxyd, Manganoxyd, Magnesia,

Kalk und Chlorcalcium geformt sind; darauf soll man geschmolzenes, kohlenstoffarmes, mindestens 4 Proc. siliciumhaltiges Roheisen fließen lassen und die Masse mit einem Luftstrom oder mindestens auf 300° erwärmtem Wasserdampf behandeln. Es entweicht Chlor, und in der Schlacke bleibt Alkalisilicat, gemischt mit etwas Eisenoxyd.

Mit Borsäure.

R. Böhme fand 1848, daß Borsäurehydrat Kochsalz bei Gegenwart von Wasserdämpfen unter Bildung von borsaurem Natrium und Salzsäure zersetzt. Ersteres könnte durch Kalk in Calciumborat und Aetznatron übergeführt, und aus dem ersteren die Borsäure ausgeschieden werden [wohl jedenfalls wieder durch Salzsäure!], welche von Neuem zur Kochsalzzersetzung verwendet wird. (Wagner's Regesten, S. 23.) Der hohe Preis und der unvermeidliche Verlust an Borsäure lassen dieses Verfahren chimärisch erscheinen. Margueritte hat es als Nr. 159, 1855 wiederum in England patentirt.

Garroway (Engl. Pat. Nr. 17395, 1889) giebt nochmals dasselbe Verfahren; nur will er durch Zusatz von Bisulfat und einen Dampfstrom die Reaction erleichtern.

Mit Flußsäure.

Nach Weldon's Engl. Pat. Nr. 628, 1866 soll man Kochsalz durch Flußsäure in Fluornatrium verwandeln, dieses durch Kochen mit Magnesia, und das Fluormagnesium durch Schwefelsäure zersetzen. Auch soll man das Fluornatrium durch Kalk, kohlensauren Kalk, oder Wasserdampf zersetzen können. Das Nähere siehe unten bei Anwendung der Flußsäure auf Natriumsulfat. Die Umwandlung des Kochsalzes könne nur theilweise geschehen, wenn man es aus seiner gesättigten Lösung durch wässerige Flußsäure niederschlage; aber weit vollständiger, wenn man abgekühltes Fluorwasserstoffgas in nicht zu raschem Strome in Kochsalzlösung treten lasse. Auch Spilsbury und Maugham hatten schon 1837 Flußsäure vorgeschlagen (s. u.).

Das Verfahren von Kranz (Deutsch. Pat. Nr. 65576) steht in engem Zusammenhange mit der Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure und wird weiter unten beschrieben werden.

Brochon (Franz. Pat. Nr. 208754) will durch Einwirkung von Wasserdampf auf Fluorcalcium in einem Flammofen HFl frei machen und auf Chlornatrium in Lösung oder in geschmolzenem Zustande einwirken lassen.

Mit Kieselflußsäure.

1837 (Nr. 7277) erhielten Spilsbury und Maugham ein englisches Patent für folgende Methode: Kochsalzlösung sollte mit Flußsäure, oder noch besser mit Kieselfluorwasserstoffsäure gemischt, und der Niederschlag (im letzteren Falle von Na_2SiFl_6) durch Kochen mit Kalkmilch in Aetznatron und Kieselfluorcalcium übergeführt werden. Anthon erhielt mit diesem Verfahren 1840 gute Resultate (Wagner's Jahresber. f. 1863, S. 228); aber die Schwierigkeit

des Auswaschens so voluminöser Niederschläge wird dabei nicht berücksichtigt. Ein ähnliches Verfahren wurde als Nr. 413, 1858 von Newton für Le Chatelier in England und ebenfalls 1858 von Keßler in Frankreich patentirt (Hofmann, Report of the Juries, 1863, p. 30). Keßler stellte Kieselflußsäure durch Schmelzen einer Mischung von Sand, Thon und Flußspath, und Condensation der entweichenden Dämpfe dar und zersetzte damit eine Kochsalzlösung. Das niederfallende Kieselfluornatrium verwandelte er durch Glühen in Fluornatrium, wobei durch Condensation der gasförmigen Producte wiederum Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten wird. Das Fluornatrium sollte durch Kochen mit Kreide in Soda und Fluorcalcium umgesetzt werden. Letzteres wird mit der in früheren Stadien des Processes entstehenden Salzsäure und gelatinösen Kieselsäure, sowie mit Kochsalz gemischt; dadurch entsteht wieder Kieselfluornatrium u. s. f.

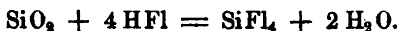
Ob dieses Sodaverfahren je rentabel werden könne, hängt zum größten Theile von einer hinreichend billigen Darstellung der Kieselflußsäure ab. 1865 ließen sich E. Karcher und Tessié du Motay in Frankreich die Darstellung jener Säure, zunächst des Fluorsiliciums, durch Glühen eines Gemenges von Sand, Flußspath und Kohle patentiren. (Wagner macht in seinen Regesten S. 20 auf frühere Versuche dieser Art von Bredberg und Berthier aufmerksam.) Nach Hofmann's Wiener Ausstellungsber. 1873, I, S. 316 wurden Flußspath, Kieselerde und Thon in solchen Verhältnissen, daß sich eine gute Schlacke bilden konnte, vermengt und mit Zusatz von Kohle zu Ziegeln geformt, welche nach dem Trocknen mit Koks in einem Schachtofen von 10 bis 12 m Höhe niedergeschmolzen wurden; die dabei fallende Schlacke enthielt außer Calciumsilicat noch immer 15 bis 20 Proc. Flußspath. Das sich entwickelnde Gas, bestehend aus Fluorsilicium, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, wurde über der Gicht angesammelt und in fünf große hölzerne Condensationsgefäße geführt, in welchen geneigte, fortwährend mit Wasser bespülte Glasplatten aufgestellt waren. Am Boden der Gefäße lagerte sich Kieselsäure ab und eine Lösung von Kieselflußsäure entstand; letztere wurde methodisch von einem der Gefäße auf die Glasplatten des anderen geleitet. Ein Rührapparat, welcher das Wasser in feine Tröpfchen zertheilt, würde wahrscheinlich mit Vortheil die Glasplatten ersetzen. Man kann nicht gut eine stärkere Säure als 10° B. (= 1,072 Vol.-Gew. — enthaltend 9 Proc. H_2SiFl_6) darstellen; für technische Verwendung genügt schon eine Säure von 5° B. (= 1,034 Vol.-Gew. = 4,3 Proc.). Letztere kostet mindestens 2 Frcs. pro Kilo; 100 Liter davon sind 9 kg Kammerschwefelsäure äquivalent.

Eine nach diesem Verfahren arbeitende Fabrik, unter Ferd. Bothe's Leitung, bestand zu Großblittersdorf bei Saargemünd bis 1870, wurde aber auch nach dem Kriege nicht wieder in Betrieb gesetzt, weil sich verschiedene ernstliche Uebelstände gezeigt hatten. Die Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser war keineswegs vollständig, und man erlitt beträchtliche Verluste daran, welche noch dazu zu Klagen der Nachbarschaft führten. Flußsäure trat stets, trotz eines Ueberschusses von Kieselsäure, mit auf, und wirkte bei der Zersetzung des Chlornatriums sehr störend. Am schlimmsten war der Umstand, daß das Kieselfluor-

natrium durch Hitze nur sehr unvollständig in Fluorsilicium und Fluornatrium zersetzt wird, selbst nach 24 stündigem, heftigstem Glühen sowohl in Anwendung von comprimirter, als verdünnter Luft. Aus diesen Gründen hat man das Verfahren wieder aufgegeben.

Lefranc und Vivien (Franz. Pat. Nr. 208878) geben Vorschriften für Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure, die kein größeres Interesse darbieten.

In etwas veränderter Gestalt ist das Verfahren von Kranz aufgenommen worden (Deutsch. Pat. Nr. 65576 und 65784; Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 19). Man erhitzt 1 Thl. Kieselfluornatrium mit 2 Thln. Schwefelsäure von 1,70 specif. Gew. in einem innen verbleiten Kessel mit als Dampfbad dienendem Doppelboden, wobei Natriumbisulfat entsteht, während die aus Fluorwasserstoff und Fluorsilicium bestehenden Gase durch Bleiröhren in zwei parallele Reihen von gekühlten, halb mit Wasser gefüllten Wulff'schen Flaschen aus Blei geführt werden. Jede Flasche hat am Boden einen Tubulus, der durch Guttaperchardhr mit einem Hauptrohr für die ganze Reihe verbunden ist, das zu einem höher stehenden Wasserkasten führt. Man kann die Gasströmung in der Flaschenreihe durch Umstellhähne nach der einen oder der anderen Richtung lenken. Aus den Bleiflaschen tritt das Gas in eine Reihe gläserner Flaschen von gleicher Einrichtung und dann in mannshohe Bleikammern, wo auf Bleiplatten Schichten von je 50 mm Dicke von trockenem Fluorcalciumpulver ausgebreitet sind. Das Gas strömt oben ein und unten ab. Durch das Wasser in den Flaschen wird zuerst das ganze Gasgemenge, dann nur das leichter absorbirbare HFl aufgenommen, während das bereits absorbirte $SiFl_4$ größtentheils ausgetrieben und in den nachfolgenden Flaschen theilweise zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt wird, bis auch hier die HFl die SiO_2 wieder in Fluorsilicium umsetzt:



$$SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O.$$

Diese Umsetzung kann man in den Glasflaschen verfolgen, und muß dann den Gasstrom in den Bleiflaschen umkehren. In den Bleikammern langt nur reines $SiFl_4$ an und giebt mit dem $CaFl_2$ lösliches Kieselfluorcalcium, $CaSiFl_6$. Wenn der Inhalt einer Bleikammer in dieser Art umgeändert ist, wird sie ausgeschaltet, mit frischem $CaFl_2$ gefüllt und wieder als letzte eingeschaltet. Das Kieselfluorcalcium wird dann mit Chlornatrium in eine Lösung von Chlorcalcium und einen Niederschlag von Kieselfluornatrium umgesetzt, welches wie vorhin benutzt wird. Die in den Bleiflaschen gewonnene Flußsäure wird nun mit dem anfangs erhaltenen Natriumbisulfat zusammengebracht; es entsteht ein Niederschlag von Fluornatrium und darüber stehender Schwefelsäure, die man durch mehr $NaHSO_4$ von HFl befreit, auf 1,70 specif. Gew. concentrirt und wieder zur Zersetzung von Kieselfluornatrium anwendet. Das Fluornatrium wird dann zur Herstellung von Aetznatron &c. verwendet. Das Patent enthält noch weitere Abänderungen, die man im Original nachlesen möge, da es nicht zu ausführlicher Wiedergabe einladet.

Reich (Franz. Pat. Nr. 233075) will aus Kieselfluoralkali durch Kieselsäure bei hoher Temperatur Natriumsilicat und $SiFl_4$ machen, das wieder in

H_4SiFl_6 umgewandelt wird, während man das Natriumsilicat durch Kohlensäure zersetzt. Statt der Kieselfluorwasserstoffsäure kann man auch Borfluorwasserstoffsäure, statt der Kieselsäure Thonerde anwenden.

Mit Thonerde.

Tilghman patentirte in England 1847 (Nr. 11556) u. A. auch ein Verfahren, um Soda aus Kochsalz (oder Sulfat) und Thonerde darzustellen (s. Polyt. Journ. **106**, 96). Die Thonerde, dargestellt durch Glühen von Aluminiumsulfat, sollte in Stücken von etwa $12^1/_2$ kg in einen glühenden Cylinder von feuerfestem Thon mit innerem Magnesitfutter gefüllt und mit Wasserdampf vermischte Kochsalzdämpfe hineingeleitet werden. Letztere erhält man durch Einleiten von Wasserdampf in eine gußeiserne Retorte, worin Kochsalz in glühendem Fluß erhalten wird. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$Al_2O_3 + 2NaCl + H_2O = Na_2Al_2O_4 + 2HCl.$$

Außerdem wird noch stark überhitzter Wasserdampf direct in den Apparat, welcher auf starke Rothgluth oder Weißgluth gebracht sein muß, eingeleitet. Durch ein Probirloch in dem Abzugsrohr überzeugt man sich, ob die Menge des Wasserdampfes die richtige ist; man soll in den Gasen wenig Salz und viel Säure finden. Es entsteht auf der einen Seite Salzsäure, welche in einem Condensationsapparate verdichtet wird; auf der anderen Seite bleibt in der Retorte eine natronaluminathaltige Masse zurück, welche man mit heißem Wasser auslangt, trocknet und aufs Neue benutzt. Die Lauge wird, ganz wie bei der Kryolith-Sodafabrikation, Cap. 10, mit Kohlensäure behandelt, und dadurch Thonerdehydrat gefällt, während Soda in Lösung bleibt und durch Krystallisiren oder Abdampfen erhalten werden kann. Als der Proceß in Glasgow im Großen ausgeführt wurde, muß sich das Unpraktische der Einführung des Kochsalzes auf dem beschriebenen Wege gezeigt haben, denn man machte dort aus Thonerde und Kochsalz einen Teig, formte diesen in kleine, inwendig hohle Cylinder von 100 mm Länge und 25 bis 50 mm Durchmesser, trocknete diese scharf und füllte den Zersetzungscylinder damit. Sie wurden schließlich mit unveränderter Form wiedererhalten, enthielten dann theilweise Natriumaluminat und wurden, mit Wasser angefeuchtet, einem Strome von Kohlensäure und Wasserdampf ausgesetzt; beim Auslangen erhielt man Soda, und die Thonerde blieb zurück.

Nach Knapp (Liebig's Jahresber. 1847/48, S. 1052) ist die Reaction der Thonerde auf Kochsalz bei Rothgluth von geringer Energie, und die Nothwendigkeit der Weißgluth für die Praxis doch immer etwas sehr Mißliches. In Glasgow kam man in der That damit nur bis auf 32 procentige Soda, und fand auch sehr große Schwierigkeiten bei der Behandlung und Wiedergewinnung der leichten, flockigen Thonerde — eine Schwierigkeit, welche allen Thonerde- und Kieselsäure-Sodaverfahren anhängt. Dies hat man wohl bald nach der, anfangs mit großem Interesse aufgenommenen, Veröffentlichung des Verfahrens eingesehen, denn die Sache blieb ruhen, bis man eine billigere und bequemere Quelle für die Thonerde in dem Bauxit (eisenoxydhaltiges natürliches Thonerdehydrat) auf-

fand. Es scheint (nach Wagner's Regesten, S. 22), daß Lechatellier und Jacquemart die ersten waren, welche in der Aluminiumfabrik zu Nanterre bei Paris und später zu Salindres 1861 und 1862 den Bauxit zur Fabrikation von Natronaluminat benutzten, indem sie das Mineral mit Kochsalz mischten und über das Gemenge in einem geschlossenen Gefäße oder noch besser in einem Flammofen bei hoher Temperatur Wasserdampf leiteten. Auf welche Weise die Verflüchtigung des Kochsalzes verhindert und die Salzsäure condensirt wurde, ist nicht bekannt geworden; Thatsache ist, daß das von Morin in den Handel gebrachte Aluminat nicht mit Kochsalz, sondern mit Glaubersalz dargestellt war.

Als Nr. 2050, 1862, patentirte Gossage wiederum ein dem Tilghman'schen ähnliches Verfahren, aber mit Anwendung eines eigenthümlichen Ofens, worüber (S. 170) bei der Kieselsäure (die er ebenfalls, und zwar hauptsächlich, vorschlägt) mehr gesagt worden ist; dann wieder Hargreaves (Nr. 2121, 1867) und Haydn Mozart Baker (Engl. Pat. Nr. 2065, 1870).

1874 (Nr. 2639) nahmen Grüneberg und Vorster wiederum ein englisches Patent auf diesen Gegenstand. Kochsalz und Thonerde werden zu einem Brei angemacht, die Masse wird getrocknet, in kleine Stücke gebrochen und mit bis auf Rothgluth erhitztem Dampf behandelt. Salzsäure entweicht und Natriumaluminat bleibt zurück. Letzteres wird durch Auslaugen von den Beimengungen getrennt und entweder mittelst Kohlensäure oder mittelst Aetzkalk zersetzt, je nachdem man Soda oder Aetznatron gewinnen will. Statt der Thonerde soll man auch Eisenoxyd oder sonst ein Metalloxyd [?] brauchen können. Soll Aetzkali oder Potasche dargestellt werden, so ersetzt man das Kochsalz durch Chlorkalium (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 9, 642). Nach der Zeitschr. f. d. chem. Großgew. 2, 577 hat das Verfahren wegen der Unhaltbarkeit der verwendeten Zersetzungsgefäße wieder eingestellt werden müssen.

Anderson (Engl. Pat. Nr. 2801, 1867) will überhitzten Dampf, der erst über Alkalichlorid gestrichen ist und dieses verflüchtigt hat, über Thon streichen lassen, um Alkalisilicat und Aluminat zu bilden.

Lieber (Engl. Pat. Nr. 2183 und 4580, 1877) erhitzt Alkalichlorid mit schwefelsaurer Thonerde in einem Strome von überhitztem Wasserdampf, wobei anfangs HCl, später $SO_2 + O$ entweicht, während Alkalialuminat zurückbleibt.

Mit Thonerde nach Umwandlung des Chlorids in Natriumsulfat.

C. F. Claus (Engl. Pat. Nr. 4311, 1891) mischt Thonerde, entweder als Bauxitmehl oder beim Verfahren wiedergewonnen, mit Natriumsulfat und glüht in Wassergas, Wasserstoff oder Kohlenoxyd. Hierbei entsteht Natriumaluminat und Schwefelwasserstoff, der durch Luft zu Schwefligsäure und Wasserdampf verbrannt wird. Diese Producte, mit mehr Luft gemischt, werden durch ein Gemenge von Thonerdehydrat und Chlornatrium bei passender Temperatur geleitet, und dadurch Salzsäure frei gemacht, während ein Gemenge von Thonerde und Natriumsulfat entsteht, das wie vorher mit reducirenden Gasen behandelt wird, so daß eine bestimmte Menge von Schwefelsäure unbegrenzte Mengen von Chloralkalimetall in Aluminat überführen kann. Man kann aber auch die SO_2

in Form von Schwefelkies-Röstgas einführen und dann aus dem später entstehenden H_2S freien Schwefel zum Verkaufe darstellen.

Im deutschen Patente Nr. 72 642 (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 176) ist das Verfahren eingehend beschrieben. Man soll Chlornatrium mit der gleichen Menge Thonerdehydrat mengen, mit Wasser in Kugeln oder Ziegeln formen, trocknen und durch ein heißes Gemisch von Wasserdampf, Luft und schwefliger Säure das NaCl in Sulfat verwandeln, bei solcher Temperatur, daß das Hydratwasser der Thonerde noch nicht ausgetrieben wird, aber auch nicht so niedrig gehend, daß Aluminiumsulfat entstehen kann. Dabei erleichtert die Gegenwart der Thonerde durch Verhinderung des Schmelzens der Masse die Reaction. Wenn man weniger Thonerdehydrat zumischt, als später zur vollständigen Bildung von Aluminat nöthig ist, so wird aus dem Sulfat viel Alkalisulfid gebildet, das später durch CO_2-haltige Gase in Carbonat umgewandelt werden kann. In diesem Falle ist die Absicht weniger die Bildung von Alkalialuminat, als die Beseitigung der sonst der Schwefelnatriumdarstellung entgegenstehenden Schwierigkeiten.

Die Umwandlung des Chlorids in Sulfat geschieht in einer Reihe von Oefen oder Kammern aus Mauerwerk, oder aus mit Mauerwerk gefüttertem Eisenguß, die (ähnlich einem Hargreaves-Apparate, Bd. II, S. 221) so mit einander verbunden sind, daß man den Gasstrom in beliebiger Weise leiten und beliebige Kammern ausschalten kann. Die Kammern werden mit den Salzthonkugeln gefüllt und systematisch mit Röstgas aus Pyritöfen behandelt, wie im Patente genau angegeben ist [es stimmt genau mit der Hargreaves-Methode überein].

Nach der Umwandlung in Sulfat wird die Beschickung herausgenommen und in eine zweite Reihe von Kammern gebracht, die genau wie die erste eingerichtet ist und gehandhabt wird; hier aber wird als Gas Kohlenoxyd, Wasserstoff, Wassergas oder sogenanntes Halbwassergas verwendet, welche das Sulfat zunächst zu Sulfid reduciren. Dieses wird dann weiter durch das Hydratwasser der Thonerde zersetzt und giebt seinen Schwefel als Schwefelwasserstoff ab, während das Alkali mit der Thonerde Natriumaluminat giebt. Falls die aus dem Generator von den Gasen mitgebrachte Hitze nicht ausreicht, wird etwas erhitzte Luft zugeführt, um durch Verbrennung eines Theiles der Gase die Temperatur zu erhöhen.

Die Neuheit besteht hierbei wesentlich darin, daß die Reduction des Sulfats zu Sulfid nur durch die reducirenden Gase, ohne Zumischung von Kohle, stattfindet. Die mit Schwefelwasserstoff gemischten Gase werden dann nach dem bekannten Verfahren des Erfinders, Patent Nr. 28 758 (Bd. II, S. 775) auf Schwefel verarbeitet.

Man kann übrigens statt zweier getrennter Kammerreihen auch eine einzige Kammerreihe von doppelter Länge anwenden, welche so eingerichtet ist, daß man einen Theil derselben mit Schwefelkiesröstgas, den anderen mit Wassergas behandeln kann, wobei man dann das Umladen der Masse nach der Umwandlung in Sulfat vor der Reaction zu Sulfid ganz vermeidet (im Patente genau beschrieben).

Das im Rückstande bleibende Alkalialuminat oder Gemenge von diesem mit Schwefelnatrium wird in heißem Wasser aufgelöst und durch kohlensäurehaltige Gase in Natriumcarbonat verwandelt, unter Ausscheidung von Thonerdehydrat.

Bei Gegenwart von Schwefelnatrium muß man die entweichenden Gase in die Schwefelgewinnungsanlage gehen lassen. Das Verfahren ist auch anwendbar auf beliebig auf anderem Wege erzeugtes Natriumsulfat, das man mit Thonerdehydrat mischt und wie oben behandelt.

Kayser, Williams und Young (Engl. Pat. Nr. 11492, 1887) wollen Salz mit Thon [nicht Thonerde!] und Wasser in Ziegel formen, trocknen und in einem Schachtofen mit heißen Gasen und überhitztem Wasserdampfe behandeln. Der Thon wirkt auf das Chlornatrium und entwickelt Salzsäure, lange, ehe sichtbare Rothgluth erreicht ist, und die Wirkung steigert sich schnell bei Erhöhung der Temperatur; nach 24stündigem Rothglühen ist sie beendigt. Der Rückstand ist ein „saures Siliconatriumaluminat“, das bei richtiger Mischung 33 Proc. Na_2O enthalten soll; es ist dann unlöslich in Wasser und unschmelzbar selbst bei beginnender Weißgluth. Es wird zerkleinert und mit so viel Soda geschmolzen, daß der Gehalt an Na_2O auf 50 Proc. kommt. Dieses „basische Siliconatriumaluminat“ ist zerfließlich; es wird ausgelaugt und giebt eine Lösung, in der 80 bis 90 Proc. des Gesammtnatrons als Hydrat, der Rest als Carbonat und Aluminat enthalten ist. Im ungelösten Rückstande bleibt regenerirter, eisenfreier Thon, den man statt neuen Thons zur ersten Reaction verwendet. Die beste Zusammensetzung eines Thons für diesen Zweck ist die, bei der $2\,SiO_2$ auf $1\,Al_2O_3$ kommt, und man erhält diese durch Zusatz oder Wegnahme von Sand aus gewöhnlichem Thon. Die in den Schachtofen eintretenden Feuergase müssen genügend Wasserdampf enthalten, um mit dem Chlor HCl zu bilden, und genügend Sauerstoff, um die Bildung von Kohlenoxyd und damit dessen reducirende Wirkung zu vermeiden. Die Patentbeschreibung (vergl. Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 730) enthält eine Zeichnung des Gasgenerators und Schachtofens („Converters“), die es nicht lohnt hier wiederzugeben, da das Verfahren augenscheinlich kein praktisches ist. Eine Menge von weiteren Einzelheiten sind in einem neuen Patente der Kayser Patent-Company (Engl. Pat. Nr. 10202, 1891; Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 36; Deutsch. Pat. 63223) enthalten, welches den Eindruck macht, daß man das Verfahren wirklich im Großen versucht hat; einen wirklichen Erfolg scheint es doch nicht gehabt zu haben.

Mittelst Kieserit und Thonerde.

Lieber (Deutsch. Pat. Nr. 5610) mischt Chlornatrium mit der äquivalenten Menge Kieserit und setzt so viel Bauxit zu, daß die Thonerde zum Natriumsulfat im Verhältniß 4 : 6 steht. Die Mischung wird als Teig in Stücke geformt, die man trocknet und in einem Gasschachtofen unter Zuleitung von Wasserdampf auf Rothgluth erhitzt. Zuerst entweicht Salzsäure, die condensirt wird, dann durch Einwirkung der Thonerde auf das entstandene Natriumsulfat schweflige Säure, die mit den Feuergasen entweicht [was allein schon das Verfahren zu einem unbrauchbaren machen würde!]. Das im Ofen zurückbleibende Alkalialuminat wird durch Auslaugen gewonnen, mit Kohlensäure zersetzt und dadurch kohlensaures Natron und Thonerde gewonnen (vergl. bei Kryolithsoda, S. 155 ff.). Auch freies Chlor soll man bei diesem Verfahren erhalten können, wenn man die getrocknete

Masse, ehe sie in dem Schachtofen mit Wasserdampf behandelt wird, erst in geschlossenen Cylindern bei 500° mit einem schwachen Luftstrome behandelt.

Mit Chloraluminium.

Swager schlägt vor, Kochsalzlösung mit Chloraluminium zu versetzen und das beim Abdampfen bleibende Doppelsalz $NaCl, AlCl_3$, in Form eines feinen, durch einen Ventilator in glühende Retorten geblasenen Pulvers, der Einwirkung von überhitztem Wasserdampfe auszusetzen, wodurch Salzsäure und Natronaluminat entstehen sollen. Das letztere zerlegt man durch Behandlung mit Kohlensäure in Soda und Thonerdehydrat, welches wieder in Chloraluminium übergeführt wird. (Monit. Scient. 1868, p. 838; Wagner's Jahresber. 1868, S. 199.)

Mit Chromoxyd und Wasserdampf.

Keßler (Wagner's Jahresber. f. 1867, 185) nahm 1867 in Frankreich ein Patent auf folgendes Verfahren. Steinsalz (resp. Chlorkalium) wird mit Chromoxyd, allein oder in Verbindung mit Braunstein, oder mit Chromeisenstein, oder Bleichromat, innig gemischt und im rothglühenden Zustande mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Dabei bildet sich zunächst unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes Natriumbichromat und Salzsäure: $2NaCl + Cr_2O_3 + H_2O + 3O = Na_2Cr_2O_7 + 2HCl$. Nach beendigter Reaction läßt man die Masse erkalten, mengt mit Kohle und erhitzt von Neuem bis zum Dunkelrothglühen. Es entsteht Natriumcarbonat und Chromoxyd unter Entwickelung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure: $Na_2Cr_2O_7 + 2C = Na_2CO_3 + Cr_2O_3 + CO$ oder $2Na_2Cr_2O_7 + 3C = 2Na_2CO_3 + 2Cr_2O_3 + CO_2$. Die Soda wird durch Wasser ausgelaugt, und das rückständige Chromoxyd zur Zersetzung neuer Mengen von Steinsalz verwendet. — Dieses Verfahren ist schon darum nicht praktisch, weil die (übrigens schon 1851 von Swindells patentirte) Reaction zwischen Chromoxyd, Steinsalz und überhitztem Wasserdampfe nur höchst unvollkommen vor sich geht.

Etwas verschieden ist das von Hargreaves und Robinson als Nr. 508 und 509, 1872, genommene englische Patent. Man soll die Chromate der Alkalien, welche aber nicht wie oben, sondern als Nebenproduct von der Chlorbereitung nach Hargreaves und Robinson erhalten worden sind (s. diese), durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe reduciren; im ersteren Falle erhalte man die Hydrate, im zweiten die Carbonate der Alkalien. Oder aber man reducirt die Chromate durch Erhitzen mit innig beigemengter Kohle [ähnlich wie Keßler] und läßt in verschlossenen Gefäßen erkalten, um die Rückverwandlung in Chromate zu verhüten.

Ein englisches Patent von Gattmann (Nr. 1184, 1868) wiederholt dieses Verfahren, mit dem Zusatze, daß sich Eisenchlorid dabei verflüchtigt, und daß man Natronsalpeter oder Manganoxyd zusetzen könne.

Mit Oxalsäure.

Daß man Kochsalz durch Oxalsäure in der Glühhitze in Soda verwandeln kann, wobei Kohlenoxyd und Salzsäure entweichen, hat v. Kobell nachgewiesen (Wagner's Regesten, S. 18); aber bei dem hohen Preise der Oxalsäure kann nur ein solches Verfahren technisches Interesse beanspruchen, bei welchem die Oxalsäure wiedergewonnen wird. Alle hierauf bezüglichen Versuche gründen sich auf die Schwerlöslichkeit des sauren Natriumoxalates in Wasser und werden auf die Weise ausgeführt, daß man eine concentrirte Lösung von Kochsalz mit überschüssiger Oxalsäurelösung versetzt, wobei saures Natriumoxalat ($C_2HNaO_4 + H_2O$) niederfällt und Salzsäre in Lösung bleibt. Das niedergefallene Salz wird durch Kochen mit Kalkmilch in Aetznatron und Calciumoxalat verwandelt und aus diesem die Oxalsäure durch Schwefelsäure wieder abgeschieden. Dieses Verfahren wurde von Samuel als Nr. 7873, 1838 in England patentirt; ebenso von Margueritte als Nr. 159, 1855; Weldon bringt es als Nr. 629, 1866 wieder vor, aber mit dem Zusatze, daß man das Natriumhydroxalat mit Aetzkalk oder kohlensaurem Calcium kochen solle. Letzteres führt nicht zum Ziele, wie sowohl Anthon als auch R. Wagner gefunden haben (dessen Regesten, S. 18); durch Calciumcarbonat wird nur die Hälfte der Oxalsäure niedergeschlagen und die andere Hälfte bleibt als neutrales Natriumoxalat in Lösung; dagegen führt ein Gemenge von Kalkmilch und Kreide oder erstere allein (wie von Samuel vorgeschlagen) zum Ziele. Das Verfahren ist aber nicht praktisch brauchbar, weil dabei immer Oxalsäure verloren gehen muß, deren Regeneration durchaus keine so glatte Sache und deren Preis ein ziemlich hoher ist. Als Nr. 2864, 1864 patentirte Newton (für Bang) die Zersetzung von Kochsalz mit Ammoniumoxalat in heißen concentrirten Lösungen; Salmiak bleibt in Lösung, Natriumoxalat fällt nieder, wird durch Decantiren für sich erhalten, mit einer kalten concentrirten Lösung von reinem Natriumoxalat ausgewaschen, mit Aetzkalk in Aetznatron und Calciumoxalat verwandelt und das letztere durch Einführung von Ammoniak (aus dem Salmiak) und Kohlensäure in Calciumcarbonat und Ammoniumoxalat umgewandelt [dieses Patent gelangte nicht über das erste Stadium der „vorläufigen Beschützung“ hinaus]. Ganz genau dasselbe Verfahren wurde in Frankreich am 3. Januar 1877 von Knab patentirt.

Marchand (Franz. Pat. Nr. 213 354) will wieder Oxalsäure in concentrirter Lösung auf Kochsalz wirken und die Salzsäure entweichen lassen; das Natriumoxalat soll dann durch Kalk in Aetznatron und Calciumoxalat übergeführt, und aus dem letzteren darauf durch Schwefelsäure die Oxalsäure wieder gewonnen werden.

Mit oxalsaurer Magnesia.

Nach Bohlig (Polyt. Journ. **224**, 621; Wagner's Jahresber. 1877, S. 291) soll man 1. oxalsaure Magnesia (in dem Processe selbst gewonnen) mit Kochsalz und Salzsäure kalt durchrühren und stehen lassen. Man erhält einen

krystallinischen Niederschlag von saurem Natriumoxalat und eine syrupdicke Lösung von Chlormagnesium, nach der Gleichung



$$MgC_2O_4 + HCl + NaCl = NaHC_2O_4 + MgCl_2.$$

Die Chlormagnesiumlösung wird durch Wasser verdrängt und, da sie Ueberschuß an Salzsäure enthält, wieder verwendet, bis sie gesättigt ist. 2. Das saure Natriumoxalat wird durch Umrühren mit Magnesiumcarbonat und Wasser bei 2 Atm. Druck in einen grobkrystallinischen Niederschlag von oxalsaurer Magnesia und eine concentrirte Lösung von Natriumbicarbonat verwandelt; letztere wird 3. durch Kochen mit Magnesia in Lösung von gewöhnlicher Soda und kohlensaure Magnesia übergeführt. So erhält man die eine Hälfte der in dem zweiten Stadium nöthigen kohlensauren Magnesia; die andere Hälfte erhält man durch Behandlung der im vierten Processe gewonnenen Magnesia mit Feuergasen. Die Sodalösung enthält etwas oxalsaures Natron, welches sich aber beim Concentriren auf 40° B. und Erkalten vollständig ausscheidet. 4. Die Chlormagnesiumlösung wird eingedampft und durch Erhitzen in Aetzmagnesia und Salzsäure zerlegt. 5. Die zum Ersatze der mechanisch verloren gegangenen bestimmte Oxalsäure wird gewonnen durch Erhitzen von Kalilauge mit Sägespänen bis zur Trockniß, Schmelzen, Auslaugen, Umkrystallisiren des Kaliumoxalats und Fällen von Magnesiumoxalat vermittelst Chlormagnesium oder Bittersalz. Reine Oxalsäure kann durch Behandlung des Magnesiumoxalats mit Salzsäure gewonnen werden. Die schwachen Punkte dieses recht sinnreich ausgedachten Verfahrens scheinen namentlich zu sein 1. die Schwierigkeit der vollständigen Zerlegung des Chlormagnesiums, 2. die Kosten des Ersatzes der verloren gehenden Oxalsäure.

Mit Schwefelcalcium.

Nach Greenshield (Engl. Pat. Nr. 1136, 1852) soll man Gyps und Kleinkohlen zur Rothgluth erhitzen, Kochsalz und dann noch Koksklein zusetzen, und so lange erhitzen, bis kein Gas mehr abgegeben wird; dann soll man erkalten lassen, auslaugen, eindampfen und das gewonnene Salz in einem Sodaofen mit Kohle und Kreide schmelzen. Die Beschreibung ist sehr unklar, ladet aber durchaus nicht zu näherer Beschäftigung mit ihr ein.

Mit Schwefeleisen.

Raynaud (Deutsch. Pat. Nr. 57 330) will Kochsalz mit Schwefeleisen bei Luftzutritt erhitzen; Chlor entweicht und ein Rückstand von Natriumsulfat und Eisenoxyd bleibt; dieses mischt man mit Kohle und schmilzt, wodurch Ferronatriumsulfid entsteht, aus dem durch Kohlensäure Natriumcarbonat und Schwefeleisen entsteht, welches letztere von Neuem wie Anfangs verwendet wird. [Der erste Theil dieses Verfahrens ist demjenigen von Longmaid, Bd. II, S. 111, der zweite demjenigen von Blythe und Kopp (s. u.) entnommen, welche beide nicht erfolgreich gewesen sind.]

Zwölftes Capitel.

Soda aus Natriumsulfat ohne Umwandlung in Schwefelnatrium.

Mit Kaliumcarbonat

(Wagner's Regesten, S. 45). C. F. Hagen zeigte 1768, daß aus einer gemischten Lösung von Glaubersalz und Potasche erst Kaliumsulfat und dann Soda herauskrystallisirt. Bergman (1781), Wiegleb, Göttling, Accum, Nasse haben dieses Verfahren sämmtlich beschrieben, und bei den damaligen Preisverhältnissen der Pottasche und Soda war es auch nicht ökonomisch so völlig unmöglich, wie im Jahre 1840, wo Anthon es noch angezeigt fand, es „im Großen" zu prüfen und günstig zu beurtheilen!

Mit Aetzkalk.

Schon 1789 wollte Delius das Glaubersalz durch Aetzkalk in Aetznatron und Gyps zersetzen; später beschäftigten sich Achard, Scheele, Klaproth, Göttling und Westrumb mit demselben Gegenstande und stellten auch in der That Soda nach diesem Verfahren dar. Anthon zeigte 1840, daß die Zersetzung nur unvollständig erfolge (Wagner's Regesten, S. 46). Claußen nahm 1852 (Nr. 13956) ein englisches Patent auf die Darstellung von kaustischem und kohlensaurem Natron durch Kochen mit den Hydraten von Kalk, Baryt oder Strontian, welche aus Glaubersalz Sulfate niederschlagen, während Aetznatron in Lösung bleibt und durch langes Aussetzen an der Luft in Soda übergehen kann. Auch soll man Kochsalz direct mit gewissen organischen Säuren, die nachher durch Hitze zersetzt werden, oder mit gasförmigen Säuren, oder mit Hydraten, Oxyden, Peroxyden und metallischen Basen, auch durch gewisse Carbonate, außer Ammoniumcarbonat, zersetzen können. Aus diesem Allerlei kann sich freilich ein Jeder das Seinige heraussuchen; es ist beinahe Alles von gleichem Werthe.

Ein besseres Resultat als durch Kochen mit Aetzkalk unter gewöhnlichen Umständen suchte Hunter (Engl. Pat. Nr. 1011, 1865) durch Kochen unter Druck zu erreichen (vergl. auch Wagner's Jahresber. f. 1866, S. 126). Man soll gute Resultate erhalten, wenn man eine Lösung von Natriumsulfat vom Vol.-Gew. 1,100 mit Kalkmilch bei einem Drucke von 40 bis 50 Pfd. pro Quadratzoll (ungefähr 3 Atm.) oder bei Kaliumsulfat eine Lösung von gleichem Volumgewichte bei einem Drucke von 80 bis 90 Pfd. pro Quadratzoll (5 bis 6 Atm.) so lange kocht, bis man sich durch Probiren überzeugt, daß die Reaction beendigt ist. Ein Ueberschuß von Kalk ist sehr nützlich; er kann verwerthet werden, indem man den Rückstand von Aetzkalk und Gyps zum ersten Kochen mit einer frischen Menge Alkalisulfat benutzt und das letztere mit frischem Aetzkalk in einer zweiten Kochung

vollends zersetzt. Manche Arten von Kalk sind weniger wirksam als andere. Der Gyps wird von der Aetznatronlauge durch Filtriren unter Druck getrennt, damit keine rückgängige Zersetzung eintritt, und das Aetznatron als solches verwendet, oder durch Einleiten von Kohlensäure oder Eindampfen über kohlensaurem Kalk in Soda verwandelt.

Hill (Chem. News 27, 156) hat die Einwirkung des Kalks auf Natriumsulfat mit oder ohne Druck einer Untersuchung unterzogen, und dabei sehr entmuthigende Resultate erhalten. Beim Kochen ohne Anwendung von Druck konnte er nur 1 Proc. des Sulfats als Aetznatron erhalten; bei einem Drucke von beinahe 3 Atm. waren nur 6 Proc., und bei einem mehrere Stunden fortgesetzten Drucke von 13 Atm. nur 13 Proc. der Soda in Aetznatron verwandelt.

Jessié du Motay patentirte dieses Verfahren nochmals (Franz. Pat. Nr. 92312 von 1871), mit der Behauptung, man könne bei 2 bis 20 Atmosphären Druck 75 bis 80 Proc. des Sulfats zersetzen. Bei Versuchen, welche Reisz in meinem Laboratorium anstellte (Polyt. Journ. 238, 69), zeigte sich bis zu 5 Atmosphären Druck eine ganz unzureichende, praktisch unverwendbare Zersetzung, also Uebereinstimmung mit dem von Hill erhaltenen Ergebnissen. Es stellte sich nämlich heraus, daß man bei gewöhnlichem Drucke in einigermaßen concentrirten Lösungen (15 Gewichtsthle. Wasser auf $1 Na_2SO_4 + 1 CaO$) nur 6,55 Proc., und erst bei Gegenwart von 180 Wasser auf $1 Na_2SO_4$ 28,8 Proc. des Sulfats umsetzen konnte. Bei Hochdruck kam man weiter, aber auch hier mit 6 Wasser nur auf 3,1 Proc., mit 10 Wasser auf 11,2 Proc., mit 25 Wasser auf 31,7 Proc. Umsetzung.

Zu ähnlichen Resultaten kamen Bevan und Croß (Polyt. Journ. 242, 137).

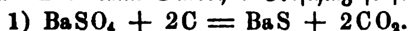
Mit Aetzbaryt.

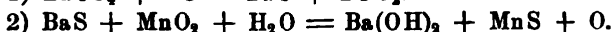
Ohne Widerspruch würde die Reaction zwischen Glaubersalz und Aetzbaryt, welche ganz direct und vollständig schon in kalten Lösungen stattfindet, ein ungemein glattes Verfahren zur Sodafabrikation abgeben, wenn die Darstellung des Aetzbaryts auf einfachem und billigem Wege möglich wäre. Darauf bezügliche englische Patente erhielt u. A. Fuller (Nr. 4357, 1819); er wollte den Aetzbaryt durch Erhitzen von kohlensaurem Barium darstellen und die ausgetriebene Kohlensäure zur Carbonisirung des Aetznatrons verwenden. Ferner Samuel (Nr. 7873, 1838); dieser wendet zunächst Schwefelbarium oder -Strontium, durch Reduction der Sulfate mit Kohle dargestellt, an, und verwandelt das entstehende Schwefelnatrium durch Kohlensäure in Soda; außerdem patentirt er aber auch die Anwendung von Aetzbaryt oder -Strontian, durch Kupferoxyd aus den Sulfureten dargestellt. Anthon prüfte 1840 Samuel's Verfahren und erzielte damit sehr gute Resultate; ebenso fand R. Wagner (Regesten, S. 50), daß Natriumsulfat durch Aetzbaryt bei allen Temperaturgraden und Concentrationen leicht und vollständig zersetzt wird, und daß, wie auch H. Rose angab, eine Lösung von Natronhydrat bei Abhaltung von Kohlensäure das Bariumsulfat nicht verändert. G. Hofacker (Polyt. Journ. 169, 76; Wagner's Jahresb. f. 1863, 232) machte nochmals den „neuen“ Vorschlag, Aetzbaryt aus calcinirtem Witherit oder solchen, der mit Kupferoxyd aus Schwefelbarium (aus reducirtem Schwerspath)

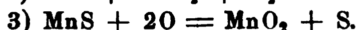
dargestellt ist, zur Zersetzung von Natriumsulfat zu verwenden; Hunter patentirt ganz dasselbe noch einmal in England als Nr. 2876, 1864, und Lyttle als Nr. 455, 1875.

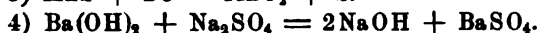
Alle solche Vorschläge bleiben müßig, so lange nicht eine viel billigere Darstellungsweise von Aetzbaryt ausfindig gemacht worden ist, als irgend eine der bisher bekannten. Wenn dies einmal geschehen ist, dann freilich wird, wie A. W. Hofmann sagt (Report by the Juries 1863, p. 64), die Sodafabrikation revolutionirt werden; Hofmann fügt hinzu, daß man in einem solchen Falle meist gar keine Soda machen, sondern die Aetzbarytlaugen direct anwenden würde.

R. A. Smith (engl. amtl. Bericht 1877/78, S. 34) glaubt die Aufgabe einer billigen Darstellung von Aetzbaryt gelöst zu haben, indem er in eine Lösung von Schwefelbarium etwas Mangansuperoxyd giebt und Luft durchleitet; man erhält einen Niederschlag von Schwefel und eine Lösung von Aetzbaryt, während das MnO_2 nur als Sauerstoffüberträger wirkt und fortwährend brauchbar bleibt. Man kann Smith's Vorschlag so formuliren:


1) $BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$.


2) $BaS + MnO_2 + H_2O = Ba(OH)_2 + MnS + O$.


3) $MnS + 2O = MnO_2 + S$.


4) $Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = 2NaOH + BaSO_4$.

[Leider kann man nur in verdünnten Lösungen arbeiten; ferner entsteht bei jenem Processe stets auch unterschwefligsaurer Baryt, und diese beiden Umstände, verbunden mit den Kosten der Reduction des $BaSO_4$ und Auslaugung des BaS, dürften das immerhin sehr beachtenswerthe Verfahren unrentabel machen.]

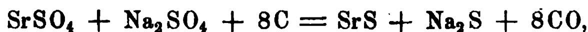
Mit Aetzstrontian

(siehe auch die vorigen). A. Ungerer (Polyt. Journ. 188, 140; Wagn. Jahresb. f. 1868, S. 140) schlägt folgendes Verfahren vor. Zunächst soll durch Kochen äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz in concentrirter Lösung wasserfreies Natriumsulfat erhalten werden, welches ausfällt und ausgesoggt wird; beim Erkalten krystallisirt Salmiak, und die Mutterlauge liefert beim Eindampfen wieder Glaubersalz. Das letztere, in Wasser gelöst und mit Aetzstrontian versetzt, giebt sehr reines Aetznatron und einen Niederschlag von Strontiumsulfat. Der vorhin erhaltene Salmiak wird durch Calciumcarbonat in Ammoniumcarbonat verwandelt, und durch Digestion des letzteren mit dem oben erhaltenen Strontiumsulfat erhält man Strontiumcarbonat und Ammoniumsulfat. Das letztere dient zur Umwandlung von frischem Kochsalz; das erstere wird mit Kohle gemischt und unter Durchleitung von Wasserdampf im Flammofen geglüht, bis es seine Kohlensäure abgegeben hat, was sehr leicht geschehen soll. Als Rohmaterialien braucht man also nur Kochsalz und Kalk, und die zum Ersatz von unvermeidlichen Fabrikationsverlusten dienenden Mengen von Strontian [und Ammoniak!]. Die Salzsäure geht allerdings verloren, da Chlorcalcium abfällt. Ungerer hebt als Vorzug seines Verfahrens hervor, daß sich Strontiumsulfat durch Digestion mit Ammoniumcarbonat in Strontiumcarbonat verwandeln läßt, und dieses die Kohlensäure leichter verliert als Bariumcarbonat. Aber er giebt selbst zu, daß die Umsetzung des Strontiumsulfats nicht vollständig sei; es bildet

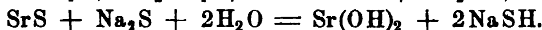
sich Schwefelstrontium und mithin Schwefelnatrium, und zwar jedenfalls in sehr erheblichen Mengen. Aber auch ohnehin ist das sonst so sinnreich componirte Verfahren nicht brauchbar; von dem Strontiumcarbonat wird eine erhebliche Menge überhaupt nicht verändert werden und mithin factisch verloren gehen, und noch schlimmer werden die Ammoniakverluste sein. Will man sich einmal auf Ammoniak einlassen, so wird man gleich zu dem viel einfacheren Dyar'- und Hemming'schen Verfahren greifen.

Gray (Amer. Pat. Nr. 459688) behandelt Alkalisulfat mit Strontiumhydrat, führt das gebildete Strontiumsulfat durch Magnesiumcarbonat in Strontiumcarbonat über und verwandelt letzteres durch Erhitzen in einer Wasserdampfatmosphäre wieder in Hydrat.

Eichstädt (Deutsch. Pat. Nr. 63164) will das Strontianverfahren in neuer Form anwenden. Man soll äquivalente Mengen von Strontiumsulfat und Natriumsulfat mit einem Viertel des Gewichtes von Kohle glühen und die Schmelze in heißem Wasser lösen. Dabei sollen folgende Reactionen vor sich gehen:



$$SrSO_4 + Na_2SO_4 + 8C = SrS + Na_2S + 8CO,$$



$$SrS + Na_2S + 2H_2O = Sr(OH)_2 + 2NaSH.$$

Beim Erkalten krystallisirt das Strontiumhydrat aus und wird dann zur Gewinnung von Aetznatron aus Natriumsulfat gebraucht. Die in der Mutterlauge von Strontiumhydrat bleibende Lösung von Natriumsulfhydrat kann auf verschiedenen bekannten Wegen zu Nutze gemacht werden.

Mit Calciumbicarbonat.

Nach Pongowski (Franz. Pat. v. 27. März 1872; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1140) soll man die Alkalisulfatlösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge fein gepulverten Kalksteins versetzen, den Behälter zudecken und unter beständigem Umrühren einen Strom Kohlensäure einleiten. Es bildet sich Calciumbicarbonat, welches sich mit dem alkalischen Sulfat umsetzt, und nach acht Stunden und mehr ist die Umwandlung des Alkalisulfats in Alkalicarbonat vollständig. Man läßt alsdann absitzen, gießt von dem Niederschlage ab und dampft ein.

Nach Hilgard (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 3624) wäre die obige Reaction von Alex. Müller in Stockholm 1859 angegeben worden. Er selbst hat sie bei Kalium- und Natriumsulfat durchgeführt und leitet daraus die Bildung der „natürlichen Soda" (Bd. II, S. 49) ab, findet aber, daß sie nur bei äußerst verdünnten Lösungen in größerem Maße eintritt und daß beim Abdampfen die gebildeten Carbonate wieder fast ganz durch den Gyps in Sulfate zurückgebildet werden. Das Verfahren ist auch nach ihm für Sodafabrikation unbrauchbar; Pongowski's Angabe ist ganz und gar unrichtig, wie ich schon im Polyt. Journ. 243, 157 erwähnt hatte.

Mit Strontiumcarbonat.

Die meisten Vorschläge, welche für Bariumcarbonat gemacht worden sind, beziehen sich auch auf Strontiumcarbonat.

Mit Bariumcarbonat.

Die ersten darauf bezüglichen Versuche sind, nach Wagner's Regesten, S. 46, 1826 von Kastner in Erlangen, und zwar auf trockenem Wege, aber mit unbefriedigendem Resultate, angestellt worden. Anthon fand 1840 bei der Wiederholung von Kastner's Versuchen dasselbe Resultat.

Dr. O. Schott aus Witten (briefl. Mittheil.) erhielt durch Schmelzen von Witherit mit überschüssigem Natriumsulfat im Porcellantiegel auf dem Gebläse eine klare Schmelze, welche mit Wasser eine stark alkalische Lauge und einen Rückstand von Bariumsulfat ergab. Die krystallinische Beschaffenheit des letzteren erklärt es, warum es sich mit der heißen alkalischen Lauge nicht wieder umsetzte.

Kölreuter betrat zuerst den nassen Weg. Er schreibt 1828 vor, auf nassem Wege (mit Ammoniumcarbonat aus Chlorbariumlösung gefälltes) Bariumcarbonat nach dem Auswaschen in Breiform in eine Auflösung von Glaubersalz zu bringen und eine Stunde lang damit umzurühren. 1 Thl. $BaCO_3$ (trocken gedacht) zersetze 2 Thle. krystallisirtes Glaubersalz und gebe 1$^1/_2$ Thle. krystallisirte Soda. Es ist aber eben nicht richtig, daß man auf diesem Wege, selbst bei Anwendung von noch so viel überschüssigem Bariumcarbonat und selbst in der Siedhitze, eine vollständige Umsetzung des Glaubersalzes erreichen könne. Dies fanden auch 1832 Erdmann und Buchner. C. Lennig erhielt 1851 (nach Wagner's Regesten) ein Patent in mehreren deutschen Staaten auf ein Verfahren, mittelst kohlensauren Bariums aus Glaubersalz Soda darzustellen. Balmain und Colby patentiren in England 1856 (Nr. 976) die Umsetzung von Bariumcarbonat mit den alkalischen Sulfaten ohne irgend wesentliche Neuerung.

Auch Keßler machte 1858 auf das Bariumcarbonat wieder aufmerksam; ebenso Hofacker (Wagner's Jahresb. f. 1863, S. 232), welcher aber von der Voraussetzung ausgeht, daß sich Bariumcarbonat und Natriumsulfat glatt und einfach zu Bariumsulfat und Natriumcarbonat umsetzen, eine Voraussetzung, welche eben für technische Zwecke nicht zutrifft, indem immer ein sehr bedeutender Theil des Natriumsulfates unzersetzt bleibt, man möge bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedhitze arbeiten (vergl. namentlich Wagner's Jahresb. 1864, S. 165, betr. die Versuche von H. Rose und Malaguti).

Spring (Bull. Soc. Chem. **46**, 299; Chem.-Ztg. Rep. 1886, S. 221) fand, daß in einem innigen Gemenge von entwässertem Natriumsulfat und trockenem Bariumcarbonat schon beim Schütteln 9,5 Proc. Bariumsulfat erzeugt wurden. Durch Druck von 6000 Atmosph. wurden schon im ersten Augenblicke 59 Proc. des Bariumcarbonats in Bariumsulfat umgewandelt und nach mehrmaligem Pulvern und neuen Pressungen konnte schließlich (nach 14 Tagen) die umgewandelte Menge auf 80,3 Proc. gesteigert werden. Höhere Temperatur wirkte erniedrigend auf die Umsetzung. [Eine technische Bedeutung haben natürlich Versuche bei 6000 Atmosph. Druck nicht.]

Noch 1892 nimmt wieder Nauhardt ein franz. Pat. (Nr. 223339) auf Darstellung von Soda durch Digestion von Natriumsulfat mit Bariumcarbonat (erhalten aus BaS durch CO_2).

Mit Bariumcarbonat und Aetzkalk.

Diese Reaction wurde als Nr. 3295 von Townsend in England 1867 patentirt.

Hill erwähnt (Chem. News 27, 165), daß er beim Kochen von gleichen Aequivalenten von Glaubersalz, Bariumcarbonat und Kalk unter Druck [wie hohem?] eine vollständige Umwandlung der Soda in Aetznatron erreicht habe, bezweifelt aber selbst die Möglichkeit der Wiedergewinnung von Bariumcarbonat aus der Mischung von Bariumsulfat und Calciumcarbonat auf ökonomischem Wege.

Unabhängig von Hill fand V. Wartha in Pest (briefl. Mittheil.), daß die Umsetzung zwischen obigen Körpern glatt und schon bei gewöhnlichem Drucke vor sich geht; die Soda wird als Aetznatron erhalten.

Ich selbst habe diese Reaction geprüft und gefunden, daß man durch Kochen einer mäßig verdünnten Lösung von Natriumsulfat mit dem $1^1/_2$fachen Aequivalent von künstlichem Bariumcarbonat und Aetzkalk in der That eine vollständige Umwandlung zu Aetznatron sogar bei gewöhnlichem Luftdruck erreichen kann. Aber mit Witherit gelang dies nicht und die Regeneration der Bariumcarbonate aus dem Sulfat würde das Verfahren sehr vertheuern (s. u.).

Mit Bariumbicarbonat.

Von einem Unbekannten wurde durch den Patentagenten H. Taylor in England (Nr. 13556) 1851 ein Patent genommen. Dieses Patent erstreckt sich auf Baryt- und Strontiansalze und sieht die Reduction der Sulfate dieser Basen zu Sulfureten und Darstellung von Carbonaten durch Kohlensäure vor; der entweichende Schwefelwasserstoff soll zu Schwefel und Wasser, oder zu schwefliger Säure (für Bleikammern) verbrannt werden. Auch erwähnt es schon, daß man durch einen Strom Kohlensäure die Umsetzung des Natriumsulfates mit dem Barium- oder Strontiumsulfate „erleichtern“ könne; die Nothwendigkeit dieses Verfahrens war aber augenscheinlich dem damaligen Erfinder nicht bekannt, welcher sich auch auf obige kurze Andeutungen beschränkt, ohne Mittel zur Ausführung der Reaction anzugeben.

Weit bessere Resultate erhält man, wenn man mit doppeltkohlensaurem Baryt arbeitet; in diesem Falle kann man mit gleichen Aequivalenten beider Salze eine vollständige Zersetzung erlangen. 1857 bewies R. Wagner (Jahresb. f. 1857, S. 104), daß eine klare Lösung von Bariumbicarbonat, erhalten durch Einleiten von (jedenfalls sehr überschüssigem) Kohlensäuregas in in Wasser suspendirtes Bariumcarbonat, sich mit Natriumsulfat zu Bariumsulfat und Natriumbicarbonat umsetzt; freilich konnte dieses Verfahren bei der äußerst geringen Löslichkeit des Bariumbicarbonats (1 : 800 Wasser) keinen Anspruch auf technische Verwerthung erheben. Einen Schritt weiter that Kuhlmann (Hofmann's Report by the Juries 1863, p. 32), welcher bei Wiederholung der Wagner'schen Versuche bessere Resultate erhielt, wenn er einen Druck von drei bis vier Atmosphären anwendete, einfach weil man dabei etwas concentrirtere Lösungen von Bariumbicarbonat erzielen kann.

Von großer Erheblichkeit war die Bemerkung von Wagner (Jahresb. 1864, S. 166), daß eine vollständige Ueberführung des Bariumcarbonats in zweifach kohlensaures Salz nicht nöthig sei, und daß eine verhältnißmäßig geringe Menge von Bariumbicarbonat die Zersetzung des Natriumsulfats vollständig machen könne. Bei alledem konnte von fabrikmäßiger Ausführung wegen der großen Verdünnung der Flüssigkeiten noch nicht die Rede sein; dagegen führte eine von C. Brunner angegebene Modification (Polyt. Journ. 176, 127; Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 234) schon auf einen besseren Weg. Er schlug vor, in einer Lösung von 1 Thl. Natriumsulfat in 30 bis 40 Thln. Wasser 2 Thle. durch Fällung dargestelltes Bariumcarbonat zu suspendiren und durch die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren oder Schütteln einen mäßigen Strom kohlensauren Gases hindurchzuleiten; bei einigen Gramm Substanz sei die Zersetzung in einer Stunde vollendet. Die resultirende Lösung enthält, neben Natriumcarbonat, etwas Bariumbicarbonat, welches aber beim Kochen unter Entwickelung von Kohlensäure und Fällung von Bariumcarbonat zersetzt wird. Bei Anwendung von natürlichem, feingepulvertem Witherit müsse man einen großen Ueberschuß (beiläufig die vierfache Menge des Glaubersalzes) anwenden; um das wirksamere, künstlich gefällte Bariumcarbonat herzustellen, solle man Schwerspath mit Kohlenpulver und Harz in Tiegeln glühen, das Product mit Wasser ausziehen und die Lösung mit gasförmiger Kohlensäure behandeln. Etwas im Niederschlage bleibendes Schwefelbarium schadet nichts, da es später nicht zersetzt wird. Die Kohlensäure dazu solle man aus Calciumcarbonat mit Salzsäure [sic!] entwickeln. Es müsse jedoch bemerkt werden, daß die durch Zersetzung des Kochsalzes erhaltene Salzsäure nicht hinreiche, um die entsprechende Menge von Kohlensäure für den Proceß zu liefern; es müsse also eine gewisse Menge von Kohlensäure auf andere Art dargestellt werden, wozu jedoch die Technik Mittel genug besitze. Daß dieser Vorschlag rein im Laboratorium, mit völliger Unkenntniß der für die Technik maßgebenden Bedingungen, ausgesonnen worden ist, bezeugt er fast in jedem einzelnen Satze. Was man mit dem Schwefelwasserstoff anfangen solle, darüber findet sich bei Brunner nicht einmal eine Andeutung.

Der Verfasser dieses Werkes, welchem sowohl Taylor's Patent als Brunner's Vorschlag (letzterer nothwendigerweise, da er zur Zeit seiner Arbeit noch nicht veröffentlicht war) bei der Ausarbeitung des Gegenstandes unbekannt waren, kam, angeregt durch Wagner's Arbeiten, unabhängig auf den Gedanken, den Proceß dadurch zu einem technisch ausführbaren zu machen, daß man nicht mit einer Lösung von Bariumbicarbonat anfinge, sondern Kohlensäure in eine Glaubersalzlösung einleite, in welcher Bariumcarbonat suspendirt wäre; die entstehende geringe Menge von Bariumbicarbonat muß sich dann sofort mit dem Glaubersalz umsetzen, wird als Bariumsulfat aus der Flüssigkeit entfernt und setzt diese in den Stand, von Neuem Bariumbicarbonat aufzulösen, und so fort, bis alles Natriumsulfat zersetzt ist. Um aber dabei nicht unmäßig viel Kohlensäure zu verlieren, und um die Regeneration des Bariumcarbonats zu einem ökonomisch ausführbaren Proceß zu machen, wurde eine Combination von Apparaten und Processen ausgesonnen, deren Beschreibung in einem englischen Patente vom 20. April 1866 (Nr. 1108) niedergelegt ist, und sich auch im Polyt. Journ. **208**, 137

(Wagner's Jahresb. f. 1837, S. 365) findet. Hier seien nur die Grundzüge desselben ganz kurz angeführt. Die Kohlensäure wird durch Verbrennung von Koks erzeugt, oder einem Kalkofen entnommen, oder nach Ozouf's Verfahren gereinigt (d. h. die unreine Kohlensäure wird zuerst durch Sodalösung geleitet, welche die indifferenten Gase entweichen läßt, und durch Kochen der Sodalösung wieder rein entwickelt). Sie streicht durch mehrere eiserne, mit Rührwerken versehene, geschlossene Cylinder, in denen sich Glaubersalzlösung mit einer hinreichenden Menge von gefälltem Bariumcarbonat befindet; wenn die Umsetzung im ersten Cylinder vollendet ist, wird das Gas zuerst durch den zweiten, noch nicht fertigen, Cylinder geleitet, während der erste entleert und neu gefüllt wird, und das Gas erst von dem anderen Cylinder empfängt. Da aber auch so noch immer eine Menge Kohlensäure, wegen der zum raschen Arbeiten nothwendigen Stärke des Stromes, entweicht, so führt man das Gas durch weitere Gefäße, in denen es auf Schwefelbariumlösung wirkt und hier völlig ausgenutzt wird; Schwefelwasserstoff entweicht, gemischt mit indifferenten Gasen, und Bariumcarbonat wird gefällt, um gleich in breiförmigem Zustande in den ersten Cylindern verwendet zu werden. Das Schwefelbarium wird aus dem in den ersten Gefäßen entstandenen Bariumsulfat durch Glühen mit Kohle und Auslangen gewonnen, was bei richtiger Ausführung der Apparate sehr gut von statten geht. Bis zu diesem Stadium hatte der Verfasser auch das Verfahren schon in ziemlich großem Maßstabe ausgeführt; für den schwierigsten Theil seiner Aufgabe, die Verwendung des Schwefelwasserstoffs, hatte er a. a. O. mehrere Vorschläge gemacht, die aber nicht zur wirklichen Ausführung kamen und bei einer Fabrikation von einigem Umfange wohl kaum in der damals beschriebenen Weise hätten durchgeführt werden können. In seiner Veröffentlichung giebt der Verfasser selbst zu, daß sein Verfahren in Anlage und Betrieb theurer als das von Leblanc zu stehen komme; dafür erhält man aber eine weit größere Ausbeute und ganz reine Soda, und es dürfte sich gerade zur Fabrikation der letzteren eignen, gesetzt, daß man eben über die Schwierigkeit mit dem Schwefelwasserstoff wegkommt. Heutzutage würde der Verfasser seinen eigenen Vorschlag auch in dem letzterwähnten Falle nicht für mit dem Ammoniak-Sodaverfahren concurrenzfähig halten, welches ebenfalls reine Soda liefert.

Auch Puissant ließ sich drei Jahre später in Frankreich ein ähnliches Verfahren patentiren, giebt aber nichts von Regenerirung des Bariumcarbonats an, und will die erhaltene Lösung von Natriumbicarbonat mit Bleisulfat zu Natriumsulfat und Bleicarbonat umsetzen; das letztere solle als Bleiweiß dienen [was es aber nicht kann]. Es handelt sich hier also eigentlich um ein, freilich völlig unbrauchbares, Bleiweißverfahren.

Lawrence Smith beschreibt 1873 (Chemical News 27, 316) dasselbe Verfahren mit Bariumcarbonat, Kohlensäure und Natriumsulfat als ein noch nie vorher beschriebenes [!]; dazu fügt er noch den Vorschlag, die Alkalicarbonate durch Calcinirung der weinsauren oder oxalsauren Salze zu machen, welche man aus Bariumcarbonat, Alkalisulfat und der organischen Säure erhalten kann. Ganz augenscheinlich handelt es sich nur um einen Laboratoriumsproceß, welcher als solcher in bestimmten Fällen anwendbar sein mag, mit der Technik aber nichts zu thun hat.

Bramley (Engl. Pat. Nr. 1050, 1886) kommt auf das Verfahren zurück. Er stellt das Bariumcarbonat aus Chlorbarium [erhalten durch Reduction von Schwerspath mit Kohle und Zersetzung des Schwefelbariums mit Ueberschuß von Salzsäure, also ein untechnischer Proceß!] dar, indem er dessen Lösung mit Magnesiumcarbonat und Kohlensäure unter Druck behandelt, dann erhitzt und umrührt, bis der Ueberschuß von Kohlensäure ausgetrieben ist. Die Lösung von Magnesiumchlorid wird von dem unlöslichen Bariumcarbonat getrennt und zur Wiedergewinnung von Magnesia, Chlor und Salzsäure behandelt [was bis jetzt bekanntlich nicht ökonomisch durchführbar ist]. Das gewaschene Bariumcarbonat wird mit Natriumsulfat und Kohlensäure in der früher beschriebenen Weise umgesetzt. Das entstehende Natriumbicarbonat wird durch Behandeln seiner Lösung mit Magnesia in einem geschlossenen Gefäße unter Umrühren und Erhitzen in Soda und Magnesiumcarbonat umgesetzt, welches letztere man wieder wie oben verwendet. [Die Einführung der Magnesia in diesen Proceß muß ihn compliciren und vertheuern, ohne entsprechenden Nutzen zu gewähren.]

Baranoff (Engl. Pat. Nr. 9555, 1895) will die Methode dadurch verbessern, daß er das Schwefelbarium aus Bariumsulfat mit gerade der theoretischen Menge von Reductionsmitteln herstellt (wobei die Reduction fast ganz vollständig eintritt), das bei möglichstem Luftabschluß feingemahlene Rohschwefelbarium direct in die Natriumsulfatlösung einträgt und sofort, ohne zu filtriren, Kohlensäure einleitet; hierdurch soll die oxydirende Wirkung des Luftsauerstoffs vermieden und fast reine Soda erhalten werden.

Mit Thonerde oder Bauxit (resp. Eisenoxyd).

Sulfat mit Thonerde gemengt zersetzt sich selbst bei Weißgluth nicht, wohl aber, wenn Wasserdampf darüber geleitet wird. In dem Tilghman'schen Patente von 1847 (s. oben S. 175) war auch dieses Verfahren beschrieben. Wagner (sein Jahresb. f. 1865, S. 328) stellte freilich fest, daß bei Versuchen in einer Muffel, also mit Ausschluß der auf das Aluminat zersetzend wirkenden Kohlensäure, selbst bei 3 Aeq. Thonerde auf 1 Aeq. Sulfat höchstens 40 Proc. des Sulfats in Aluminat verwandelt wurden, wobei auch die Muffel ungemein stark angegriffen wird. Bauxit verhält sich ähnlich; Eisenoxyd wirkt besser, aber erst bei einer äußerst hohen, im Fabrikbetriebe kaum zu erreichenden Temperatur. Zwar läßt sich das Natron des Glaubersalzes sehr leicht in Aluminat überführen, wenn man der Mischung mit Thonerde noch Kohle zusetzt und dann glüht; aber der stets eisenoxydhaltige Bauxit ist hier nicht verwendbar, weil sich dabei stets die bekannte störende Schwefeleisennatriumverbindung bildet. Auf dieses nimmt auch die erneute Empfehlung des Verfahrens durch Balard (bei Hofmann, Report by the Juries 1863, p. 69) keine Rücksicht.

Siermann (Engl. Pat. Nr. 356, 1878) erhitzt ein Gemisch von Alkalisulfat mit Thonerde bei Luftzutritt.

Der Bauxit ist ein Bindeglied zwischen Diaspor (reiner hydratischer Thonerde) und Brauneisenstein; je mehr darin das Eisenoxyd vorwiegt, desto mehr geht seine Farbe von Weiß in Braun über. Er wurde ursprünglich in Frankreich bei

dem Dorfe Les Baux gefunden; in den Departements Var und Bouches du Rhône, von Tarascon bis nach Antibes, erstrecken sich zahlreiche Lager, einige von einer Mächtigkeit von einigen Dutzend Metern, auf eine Länge von 150 km. Auch in den Departements de l'Herault und de l'Arriège finden sich Lager davon. Sehr wichtig sind die in Krain von Fleckner aufgefundenen Lager an der Wocheiner Sava und bei Feistritz in Oberkrain. Danach wird das Mineral auch Wocheinit genannt; hier hat es dichte, erdige Structur, während dasjenige von Frankreich, und auch das in Irland (bei Belfast und Antrim) vorkommende conglomeratartig und oolithisch ist. Ein neues Lager von Bauxit ist bei Hadamar in Hessen aufgefunden worden (Polyt. Journ. **228**, 93; **229**, 274). Folgende Analysen geben ein Bild von dem wechselnden Verhältniß, in welchem die Thonerde und der Eisengehalt zu einander stehen; außer den darin angeführten Bestandtheilen enthalten die Bauxite auch Spuren von Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Titansäure und Vanadinsäure.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Thonerde	60	75	63,16	72,87	44,4	54,1	64,6
Eisenoxyd	25	12	23,55	13,49	30,3	10,4	2,0
Kieselsäure	3	1	4,15	4,25	15,0	12,0	7,5
Kali und Natron	—	—	0,79	0,78	—	—	—
Wasser	12	12	8,34	8,50	9,7	21,9	24,7

a und *b* von Les Baux (St. Claire-Deville); *c* dunkler, *d* heller Wocheinit (Drechsler); *e* rothbrauner, *f* gelber und *g* weißer Bauxit von Feistritz (Schnitzer). (Nach Biedermann, in Hofmann's Bericht I, 619.)

Der Bauxit von Hadamar zeigte folgende Zusammensetzung:

	a	*b*
Thonerde	45,768	55,610
Eisenoxyd	18,966	7,170
Kieselsäure	6,414	4,417
Calciumcarbonat	0,551	0,386
Kali	0,381	—
Magnesia	Spuren	Spuren
Phosphorsäure	Spuren	—
Glühverlust	27,614	32,330

a feinlöcherige, conglomeratartige Sorte von verschieden nüancirter rothbrauner Farbe.

b runde Stücke von gleichmäßig dichter Beschaffenheit, rosa, grau und roth gefärbt, von Wallnuß- bis Hühnereigröße, und sehr guter Qualität (Retzlaff, Polyt. Journ. **229**, 274).

Bischoff (Wagner's Jahresb. 1879, S. 601) berichtet über einen Bauxitfund zu Kleinsteinheim im Kreise Offenbach. Das Mineral enthält im trockenen

Zustande 76 Proc. Al_2O_3, 11 Proc. SiO_2, 6,2 Proc. Fe_2O_3 und 26,4 Proc. H_2O.

In England benutzt man hauptsächlich Bauxit aus Irland. Das ältere Vorkommen daselbst (Irish Hill und Straid unweit Belfast) zeigt folgende Zusammensetzung, nach Analysen von Spence:

	Irish Hill	Co. Antrim
Al_2O_3	48,12	43,44
Fe_2O_3	2,36	2,11
SiO_2	7,95	15,05
H_2O	40,33	35,70
	98,76	96,30

Diese Sorten, namentlich die zweite, sind wegen des ziemlich starken Kieselsäuregehaltes nicht viel werth. Dagegen wurde von F. Hodges zu Belfast zu Glenravel in County Antrim, schon vor dem Irish Hill-Vorkommen, ein viel besserer Bauxit gefunden, welcher jetzt hauptsächlich ausgebeutet wird. Seine Analyse (mit welcher die von Spence nahe übereinstimmt) ist:

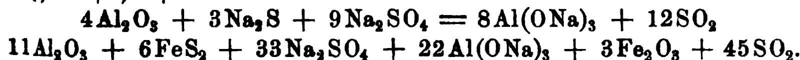
Al_2O_3	61,89	Proc.
Fe_2O_3	1,96	"
SiO_2	6,01	"
TiO_2	2,32	"
H_2O	27,82	"

Eine Anzahl von Analysen des Bauxits aus der Wochein geben Mayer und Wagner (Fischer's Jahresb. 1883, S. 430).

Zersetzung von Sulfat durch Thonerde unter Einwirkung von reducirenden Gasen. Dies ist das Verfahren von C. F. Claus, Engl. Pat. Nr. 4311, 1891, das schon S. 177 beschrieben ist, da man hierbei zunächst vom Chlornatrium ausgeht.

Auch ein englisches Patent von Baker (Nr. 2866, 1870) kann hier erwähnt werden, bei dem Natriumsulfat mit Thonerde und Kohle erhitzt wird (vergl. unten bei Schwefelnatrium).

Peniakoff (Deutsch. Pat. Nr. 80063) glüht Bauxit oder andere Thonerdeverbindungen (z. B. Aluminiumsulfat) mit Alkalisulfat bei Gegenwart von Schwefelalkalien oder von Schwefelkies, wobei Natriumaluminat und Schwefeldioxyd entstehen soll:



$$4Al_2O_3 + 3Na_2S + 9Na_2SO_4 = 8Al(ONa)_3 + 12SO_2$$

$$11Al_2O_3 + 6FeS_2 + 33Na_2SO_4 + 22Al(ONa)_3 + 3Fe_2O_3 + 45SO_2.$$

Das Schwefligsäuregas wird am besten zur Gewinnung von Alkalisulfat und Chlor mit Luft gemischt [wohl nach dem Hargreaves-Verfahren?] oder in Gegenwart bekannter Sauerstoffüberträger, z. B. BaO_2, zur Einwirkung auf Alkalichlorid gebracht [wie?].

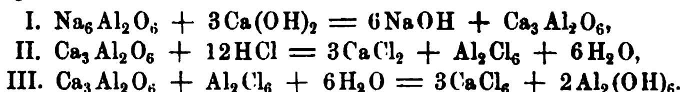
Mit Kohle, Bauxit und Eisenoxyd.

Behnke (Deutsch. Pat. Nr. 7256, 1879) patentirt dieses Verfahren. Die vier Materialien werden entweder alle zusammen gemischt und geglüht, oder

Sulfat und Kohle werden zuerst für sich erhitzt. Der Zusatz von Eisenoxyd soll in Folge der Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel den Zersetzungsproceß wesentlich befördern. Das Glühproduct wird ausgelaugt und das Alkalialuminat wie gewöhnlich durch Behandlung mit Kohlensäure in Thonerde und Natriumcarbonat gespalten. Das entstandene Schwefeleisen wird geröstet und das zurückbleibende Eisenoxyd wieder von Neuem verwendet.

Aehnlich ist das Verfahren von Fleischer (Deutsch. Pat. Nr. 62265), der auf jedes Molecül Alkalisulfat ein Molecül Thonerde (als Bauxit) zusetzt, um Na_2O, Al_2O_3 zu bilden, außerdem aber reichlich 1 Mol. Eisenoxyd (einschließlich des schon im Bauxit vorhandenen), ferner mindestens 3 Aeq. Kohlenstoff (als Kohle) zur Reduction auf FeS, und dann soviel Kalk (als Kalkstein), daß auf 3 Mol. SiO_2 des Bauxit 2 Mol. CaO, und auf 1 Mol. Al_2O_3 noch $^1/_4$ Mol. CaO kommen. Das Gemisch soll im Flammofen, mit Kohle bedeckt, oder in geschlossenen Gefäßen bei mäßiger Rothgluth erhitzt werden, wobei nach Beginn des Glühens $^1/_2$ Stunde zur Reduction ausreicht. Man läßt die Masse bei Luftabschluß erkalten, um Verbrennen des Schwefeleisens zu verhüten, und laugt das Alkalialuminat aus, das nur sehr wenig Schwefelalkali und Spuren von Kalk enthält. Das Patent giebt Vorschriften zur weiteren Reinigung desselben und Darstellung von Thonerde daraus.

Statt das Thonerdenatron durch Kohlensäure zu zersetzen, wobei eine in Essigsäure nicht leicht lösliche Modification der Thonerde entsteht, setzen Gebrüder Löwig (Deutsch. Pat. Nr. 93, 1877) der wässerigen Lösung des Thonerdenatrons unter Mitwirkung von Wärme so viel dünnen Kalkbrei zu, bis die Flüssigkeit vollkommen ätzend und alle Thonerde ausgefällt ist; es bleibt dann Aetzalkali in Lösung, während eine unlösliche Verbindung von Al_2O_3 mit 3CaO abgeschieden wird. Man trennt den Thonerdekalk von der Aetzlauge, theilt ihn in zwei gleiche Theile, löst den einen Theil vollständig in Salzsäure und setzt der Lösung den anderen Theil, mit Wasser zu dünnem Brei angerührt, so lange zu, bis eine filtrirte Probe nur noch kleine Spuren von Thonerde in Lösung zeigt. Dabei geht Chlorcalcium in Lösung und es bleibt eine Modification von Thonerdehydrat, welche sich in ausgezeichnetem Grade zum Entfärben, besonders des Zuckersaftes, eignet und auch in Essigsäure sehr gut löslich ist. Ein Zusatzpatent, Nr. 1650, beschreibt die Darstellung von Natriumaluminat aus Bauxit oder Kryolith genauer; da jedoch hierbei schon vom Schmelzen mit kohlensaurem Natron ausgegangen wird, und das eigentliche Ziel die Gewinnung von reiner Thonerde neben Aetznatron ist, so muß auf obige Quelle verwiesen werden. Die Reactionen, welche in dem Löwig'schen Verfahren in Anwendung kommen, sind folgende:



$$\text{I. } Na_6Al_2O_6 + 3Ca(OH)_2 = 6NaOH + Ca_3Al_2O_6,$$
$$\text{II. } Ca_3Al_2O_6 + 12HCl = 3CaCl_2 + Al_2Cl_6 + 6H_2O,$$
$$\text{III. } Ca_3Al_2O_6 + Al_2Cl_6 + 6H_2O = 3CaCl_6 + 2Al_2(OH)_6.$$

Mit Kieselsäure

(Wagner's Regesten, S. 53). Bekanntlich stellt man schon längst Wasserglas (Natriumsilicat) durch Zusammenschmelzen von Sand, Sulfat und Kohle dar, wobei schweflige Säure entweicht. Aus dem Wasserglase kann man durch Einleiten von Kohlensäure in seine wässerige Lösung Soda darstellen, aber sicher viel theurer als durch das Leblanc'sche Verfahren, denn Kohlensäure ist eben auch in Gestalt von Kalkofengasen ꝛc. nicht umsonst zu haben und das Schmelzen erspart man doch nicht! Zudem werden dabei die Oefen so sehr angegriffen, daß das Wasserglas des Handels fast durchgängig nicht auf diesem Wege, sondern durch Schmelzen von Sand mit Soda dargestellt wird. Der Vorschlag, die ausgeschiedene Kieselsäure immer wieder zur Zersetzung von Glaubersalz zu verwenden, hilft auch nicht viel, da gewöhnlicher Sand dies auch thut. Auch kann man durch Kochen der Wasserglaslösung mit Kalk Aetznatron neben Calciumsilicat darstellen. Eine der größten Schwierigkeiten bei diesem Verfahren bildet das Auswaschen des gelatinösen Niederschlages von Kieselsäurehydrat.

Weniger schwer soll die Trennung des Calciumsilicats von der Aetzlauge sein, aber auch hier müssen große Schwierigkeiten vorhanden sein, denn man hat diese anscheinend vortheilhafte Methode zur Darstellung von Aetznatron noch nicht benutzt, obwohl sie seit Generationen bekannt ist. Im Februar 1874 hat sich übrigens die Société des manufactures de glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey wieder ein französisches Patent auf dieses alte Verfahren geben lassen. Es wird darin vorgeschrieben, 71 Thle. Sulfat, 80 Sand von Fontainebleau und 8 bis 9 Thle. gepulverte Kohle „in einem geschlossenen Tiegel“ zu schmelzen, aufzulösen und aus der Lösung entweder durch Kohlensäure Soda, oder durch Kalk Aetznatron darzustellen. Die beim Schmelzen entweichende schweflige Säure soll man wieder benutzen [aber eben wie, in Gegenwart der Kohlensäure!] (Payen, Précis de Chimie industr. 1877, 1, 494).

Mittelst Blei- oder Zinkverbindungen.

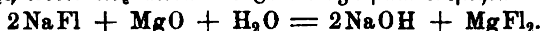
Baudrimont und Pelouze bemerkten 1833 (Wagner's Regesten, S. 53), daß beim Erhitzen von Glaubersalz mit Bleiglanz bei Gegenwart von Kieselsäure sich Bleioxyd-Natron bildet. Wie diese Reaction praktisch zu verwerthen sei, giebt Wagner nicht an, sagt aber, man könne den Bleiglanz auch durch Zinkblende ersetzen.

Closson (Engl. Pat. Nr. 5481, 1882) will die erwärmte Lösung des Natriumsulfats mit Kalkmilch und Bleioxyd behandeln, das gelöste Bleioxyd durch Alkalicarbonat, durch ein Sulfid oder durch Elektrolyse fällen und das unzersetzte Sulfat beim Eindampfen der Lauge abscheiden.

Mit Flußsäure.

Unter den drei neuen Sodaverfahren, welche Weldon sich als Nr. 628, 1866, für England patentiren ließ, und zwar (wie er dem Verfasser persönlich

gesagt hat) ehe er je das Innere einer Sodafabrik gesehen hatte, befindet sich ein solches mit Anwendung von Flußsäure. Bei seiner handgreiflichen Unausführbarkeit im fabrikmäßigen Maßstabe genüge eine ganz kurze Erwähnung des Vorschlages, welcher folgende auf einander folgende Stadien umfaßt. 1. Chlornatrium und Magnesiumsulfat werden gegenseitig umgesetzt, entweder auf trockenem Wege, oder besser durch Vermischung der Lösungen und Abkühlung auf -4^0; Natriumsulfat krystallisirt aus und die Mutterlauge wird durch Verdampfen des Chlormagnesiums und Erhitzen [bekanntlich nur unvollständig] in Magnesia und Salzsäure zerlegt. 2. Das Natriumsulfat wird mit wässeriger Flußsäure behandelt, worauf Natriumbisulfat und Fluornatrium entstehen: $Na_2SO_4 + HFl = NaHSO_4 + NaFl$. Die Behandlung erfolgt in der Kälte in einem passenden Gefäße aus Blei, Guttapercha und dergleichen, und wird durch wenige Minuten Umrühren beendet; Fluornatrium setzt sich als dichter Niederschlag zu Boden, Natriumbisulfat bleibt in Lösung. 3. Das hierbei erhaltene Fluornatrium wird durch die in Nr. 1 erhaltene Magnesia durch Kochen in wässeriger Lösung zersetzt, wobei Aetznatron und Fluormagnesium entstehen:



$$2NaFl + MgO + H_2O = 2NaOH + MgFl_2.$$

4) Das Fluormagnesium von der Operation 3) wird durch das Natriumbisulfat von der Operation 2) zersetzt in Magnesiumsulfat, Fluorwasserstoff und Fluornatrium:



$$2MgFl_2 + 2NaHSO_4 = 2MgSO_4 + 2NaFl + 2HFl.$$

Auch dies soll bei nur mäßig erhöhter Temperatur vor sich gehen, und erhält man also alle Materialien, außer Kochsalz und Kohle, im (theoretischen) Kreislauf wieder.

Eine noch kürzere Methode sei folgende: 1) Fluornatrium wird durch überhitzten Wasserdampf in Aetznatron und Flußsäure zerlegt:



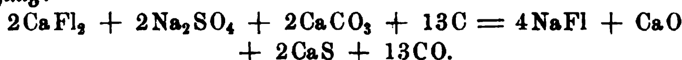
$$NaFl + H_2O = NaOH + HFl.$$

2) Wie oben in Operation 2) wird Natriumsulfat mit der Flußsäure aus 1) in Natriumbisulfat und Fluornatrium zerlegt; letzteres dient wieder für die Operation 1). 3. Das Natriumbisulfat wird durch Kochsalz in Natriumsulfat und Salzsäure zerlegt, und ersteres für die Operation 2) verwendet:



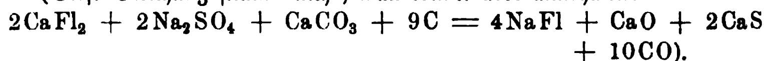
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl.$$

Nach J. Jean (Compt. rend. **66**, 801; Polyt. Journ. **189**, 325; Wagner's Jahresb. 1868, S. 199) kann man durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Flußspath mit 140 Thln. Calciumcarbonat, 200 Thln. Natriumsulfat und überschüssiger Kohle eine Masse bekommen, welche beim Auslangen eine klare, von Schwefelnatrium freie Lösung von Fluornatrium giebt, nach folgender Gleichung:



$$2CaFl_2 + 2Na_2SO_4 + 2CaCO_3 + 13C = 4NaFl + CaO + 2CaS + 13CO.$$

(Diese Gleichung stimmt nicht; man könnte aber annehmen:



$$2CaFl_2 + 2Na_2SO_4 + CaCO_3 + 9C = 4NaFl + CaO + 2CaS + 10CO).$$

Das Fluornatrium sei durch Abdampfen und Krystallisiren leicht rein zu gewinnen. Bei Versuchen in des Verfassers Laboratorium stellte sich heraus, daß

nur wenig Fluornatrium entsteht; zudem kann man dies nur in den ersten Auszügen rein erhalten; die nächsten enthalten immer mehr Schwefelnatrium, gebildet durch die Einwirkung des stets gleichzeitig entstehenden Natriumcarbonats auf Schwefelcalcium bei Luftzutritt.

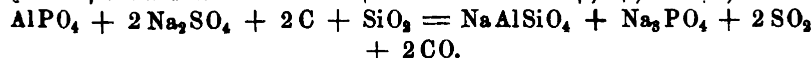
Mit Calciumphosphat.

Simpson (Engl. Pat. Nr. 18 835, 1890) löst Tricalciumphosphat in Salzsäure vom specif. Gew. 1,05 und zersetzt die Lösung mit Natriumsulfat (oder Bisulfat). Die Lösung wird vom Gyps getrennt und zu Teigconsistenz verdampft, wobei schwache Salzsäure fortgeht; der Rest des HCl geht beim Glühen in einem Muffelofen fort, und wird condensirt. Im Ofen entsteht eine Schmelze von Natriumphosphat und Chlornatrium, die man in Wasser laufen läßt; man bringt die Lösung auf 1,3 bis 1,35 specif. Gew. und läßt abkühlen, wobei das Natriumphosphat auskrystallisirt; man löst es zum specif. Gew. 1,13 auf und kaustificirt es mit Aetzkalk, wobei Aetznatron und unlösliches Tricalciumphosphat entsteht, das wieder in den Proceß zurückkehrt. Man kann auch Dicalciumphosphat erhalten, indem man die Kaustification in zwei Stadien eintheilt. Der Gyps enthält etwas Phosphat und wird entweder als Dünger verwendet, oder wird durch Glühen mit Kohle in Sulfid verwandelt, das man auf dem gewöhnlichen Wege in lösliches Sulfhydrat umwandelt und dann von dem unlöslichen Calciumphosphat trennt.

Ody (Engl. Pat. Nr. 5425, 1892) beschreibt nichts als die bekannte Fällung von Natriumsulfat mit (saurem) Calciumphosphat, und Behandlung der Lösung des Natriumphosphats mit Aetzkalk, unter Bildung von Aetznatron und Regeneration des Calciumphosphats.

Mit Aluminiumphosphat.

G. E. Davis (Journ. Soc. of Arts 1877, p. 633) glüht käufliches Aluminiumphosphat (Rodondophosphat) mit Sand, Sulfat und Kleinkohle, unter Ausnutzung der entweichenden schwefligen Säure [die fast unmöglich sein wird!]. Hierbei soll ein Natriumaluminiumsilicat neben Natriumphosphat entstehen:



$$AlPO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,C + SiO_2 = NaAlSiO_4 + Na_3PO_4 + 2\,SO_2 + 2\,CO.$$

Durch Auslaugen erhält man das (durch Schwefeleisennatrium grüngefärbte) Trinatriumphosphat, das man durch Phosphorsäure in das gewöhnliche Dinatriumphosphat oder durch Kalk in Aetznatron, oder durch Kreide in Soda verwandeln soll, während das Calciumphosphat als Dünger dienen soll. [Das im unlöslichen Natriumaluminiumsilicat enthaltende Natron wäre dabei ganz verloren!].

Mit saurem schwefligsaurem Kalk,

nach Gutzkow (Amerik. Pat. Nr. 198 293; Engl. Pat. Nr. 4122, 1879). Man soll eine Lösung der obigen Substanz mit Sulfat mischen, wobei Gyps

niederfällt und Natriumbisulfit in Lösung bleibt. Letztere erhitzt man, wodurch die Hälfte der schwefligen Säure frei wird und von Neuem zur Herstellung von Calciumbisulfit verwendet werden kann. Aus dem Natriumsulfit soll man durch Aetzkalk wieder Calciumsulfit und Aetznatron erhalten. Nach Gutzkow's Mittheilung (Polyt. Journ. **236**, 148) kam man später von dem Kochen der Natriumbisulfitlösung wieder ab, wegen der lästigen Incrustationen mit Calciumsulfit und der Langwierigkeit der Operation, und versetzte die Natriumbisulfitlösung direct mit Kalkmilch. Hierbei bildet sich eine Lösung von Aetznatron, die noch Natriumsulfit und Natriumsulfat enthält, nebst einem Niederschlage von Calciumsulfit, das in den Proceß zurückkehrt, indem man es mit Lösung von Natriumsulfat mischt und SO_2 einleitet [dieses Verfahren mag unter ganz besonderen Verhältnissen, wo es sich mehr um die Beseitigung von schwefliger Säure handelt, Erfolg gehabt haben; für allgemeinere Ausführung desselben konnte natürlich nie eine Hoffnung bestehen].

Mit oxalsaurem Kalk.

J. J. Alsberge in Gent (Privatmittheilung vom Juli 1893) zersetzt Natriumbisulfat mit oxalsaurem Kalk, trennt den Gyps vom sauren Natriumoxalat und zersetzt dieses mit Kalk in Aetznatron und Calciumoxalat, welches wieder wie oben verwendet wird.

Aus Natriumsulfat und Phenol.

Staveley (Engl. Pat. Nr. 17 657, 1887) stellt durch Behandlung von Rohphenolen von Steinkohlentheer, Hohofentheer u. s. w. eine Lösung von carbolsaurem und kresylsaurem Kalk her, die mit Natriumsulfat einen Niederschlag von Gyps giebt, während die Phenole als Natriumsalze in Lösung bleiben, abfiltrirt und mit Kohlensäure behandelt werden. Man findet nach dem Absitzen zwei Schichten, unten eine Lösung von Natriumcarbonat mit 1 bis 2 Proc. Phenol und darüber eine Schicht von flüssigen Phenolen, welche wie vorher angewendet wird. Der Erfinder hat sein Verfahren im Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 807 ausführlich beschrieben, und dabei angeführt, daß man die Zersetzung des Natriumsulfats durch Calciumphenolate bis auf 96 Proc. steigern könne. Auch giebt er an, wie man den Verlust an Phenolen möglichst verringern könne, mußte aber doch zugeben, daß dieser sich nicht ganz vermeiden lasse und das Verfahren mithin theurer als das Leblanc-Verfahren komme, wenn es sich um die Verwerthung sonst ganz werthloser Natriumsulfatlaugen handelt.

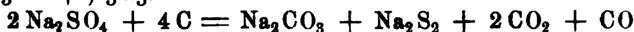
Die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer (Deutsch. Pat. Nr. 48 270) patentirt einen ganz ähnlichen Proceß zur Ueberführung von Alkalisulfiten und Sulfaten in Carbonat mittelst Phenol, Kresol, α- und β-Naphol.

Mit Calciumsaccharat.

Closson (Engl. Pat. Nr. 1721, 1881; nur verläufiger Schutz) will Alkalisulfat mit Calciumsaccharat in Gyps und Alkalisaccharat zerlegen, und das letztere durch CO_2 in Alkalibicarbonat und Zucker überführen, den man wieder brauchen soll [!].

Mit Calciumacetat ꝛc.

Frerichs (Engl. Pat. Nr. 9793, 1890) will Alkalisulfate mit Calciumacetat versetzen, vom Gyps abfiltriren und das Alkaliacetat trocken destilliren, wobei Aceton abgegeben wird und Alkalicarbonat zurückbleibt. Das Verfahren mit Calciumacetat war übrigens schon von Crell 1778, von Millet 1822, von Mollerat und Payen, und von Lampadius vorgeschlagen worden. Kirwan hatte 1789 Bleiacetat, und Anthon 1842 Bariumacetat vorgeschlagen (Wagner's Regesten, S. 45).



Dreizehntes Capitel.

Soda aus Natriumsulfat nach Umwandlung desselben in Schwefelnatrium.

I. Ohne vorherige Abscheidung des Schwefelnatriums in Substanz.

Durch bloßes Glühen von Natriumsulfat mit Kohle glaubte man früher Soda machen zu können. Auf diesem Wege erhielt man schon früh ein kohlensäurehaltiges Schwefelnatrium, welches man durch Auslaugen, Einkochen, Aussalzen und nochmaliges Calciniren noch reichhaltiger an Carbonat machte. Dieses Verfahren ist in einem von 1800 datirenden Notizbuch der Tennant'schen Fabrik angegeben (Mactear, Report. p. 18). Liebig soll in einem Briefe an dieselbe Firma (datirt vom 11. Juli 1839) Erhitzen von Schwefelnatrium mit Kohle auf 300° C. als bestes Sodafabrikationsverfahren empfohlen haben; es bilde sich dabei zuerst Natriumoxalat und Acetat, welche beim Erhitzen in Carbonat übergehen. Berzelius, Graham und Gay-Lussac hätten das Verfahren durchaus gebilligt, und der Letztere habe dasselbe zu Chauny in sehr großem Maßstabe probirt, aber mit schlechtem Erfolg; dasselbe war der Fall mit Versuchen zu St. Rollox. Liebig habe diesen Mißerfolg dem Umstande zugeschrieben, daß die Zersetzung nicht so, wie er sie sich zuerst vorgestellt hatte, sondern nach folgender Gleichung vor sich ginge:

$$2 Na_2SO_4 + 4 C = Na_2CO_3 + Na_2S_2 + 2 CO_2 + CO$$

(Mactear, Journ. Chem. Soc. 1878, II, p. 476). — Dieser angebliche Brief Liebig's klingt doch theilweise sehr verdächtig.

Uebrigens will noch viel später Gossage (Engl. Pat. Nr. 3295, 1869) Aetznatron direct dadurch darstellen, daß er geschmolzenes Natriumsulfat durch

glühenden Koks durchfließen läßt, wobei der Schwefel in freiem Zustande entweichen und als solcher condensirt werden soll.

Mit Calciumcarbonat und Kohle.

Das Leblanc'sche Verfahren.

Mit Bariumcarbonat und Kohle.

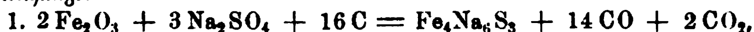
G. Reinar schlug vor (Wagner's Jahresber. 1858, S. 118; 1864, S. 167), in solchen Gegenden, wo Witherit „massenhaft vorkäme", diesen statt Kreide in dem Leblanc'schen Proceß anzuwenden, im Verhältniß 100 Sulfat, 200 Witherit, 75 Backkohle, und den beim Auslaugen bleibenden Rückstand von Bariumoxysulfuret (hypothetischem), Bariumhyposulfit und Bariumcarbonat auf Barytpräparate zu verarbeiten. Von vorn herein kann man, wie Hofmann (Report by the Juries, p. 32) mit Recht sagt, nicht einsehen, was man bei der Ersetzung des Calciumcarbonats durch eine Substanz von mehr als dreifachem Atomgewicht gewinnen soll, wobei man so viel größere Massen im Ofen erhitzen und bearbeiten muß, um schließlich einen Rückstand zu erhalten, welcher sich zur Darstellung von Barytpräparaten weit weniger eignet als der natürliche Witherit. [Das Verhältniß der Atomgewichte ist doch hier stark übertrieben; Bariumcarbonat hat nicht das „mehr als dreifache" Moleculargewicht des Calciumcarbonats, sondern nur 197 gegen 100; nur dies kann hier in Betracht kommen, nicht das Atomgewicht der Metalle selbst.] Ferner zieht sich durch Reinar's Vorschlag derselbe Irrthum, welcher so viele andere völlig hoffnungslose Vorschläge in der „Barytindustrie" hervorgerufen hat: als ob „Witherit irgendwo „massenhaft", etwa in annähernd derselben Weise wie Kalkstein vorkäme. Die einzigen bekannten etwas größeren Vorkommen, bei Hexham in Northumberland, sind schon großentheils erschöpft und der Preis von einigermaßen reinem Witherit, aber durchaus nicht von der besten Qualität, ist loco Newcastle aus erster Hand 3 bis 4 Pfd. St. (= 60 bis 80 Mk.) die Tonne, das ist gleich dem 30- bis 40-fachen Preise, welchen daselbst die Kreide hat, und immer noch zehnmal so viel, als man in weniger günstig gelegenen Orten für Kalkstein zahlt; für von dem Ursprungsort entferntere Orte kommt dann noch die Fracht hinzu. Uebrigens hat für diesen speciellen Fall Wagner (1858, S. 168) selbst bei Anwendung der doppelten Menge von Witherit bei Versuchen im Kleinen höchst ungenügende Resultate, namentlich sehr viel Schwefelnatrium, in den Laugen bekommen.

Mit Eisen oder Eisenoxyd (in der Hitze).

Schon Bd. II, S. 381, ist erwähnt worden, daß das Verfahren zur Darstellung von künstlicher Soda von Malherbe, vom Jahre 1777, auf diesem Princip beruht. Das Verfahren ist auch unter dem Namen des Alban'schen bekannt, weil Alban es fabrikmäßig ausführte; er schmolz Glaubersalz mit Kohle zu Schwefelnatrium und setzte dann Eisen in Form von Blechabfällen zu; die durch Mitwirkung des Sauerstoffes in den Feuergasen entstehende Masse von

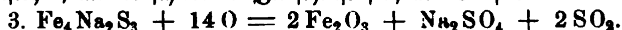
Schwefeleisen und Aetznatron wurde der Luft ausgesetzt, bis sie zerfiel, und dann ausgelaugt. Im Jahre 1828 stellte F. E. Siemens in Pyrmont Soda nach einem ähnlichen Verfahren im Großen dar; nur zersetzte er das Schwefelnatrium durch ein Gemenge von Braunstein und Eisen. (Wagner's Regesten, S. 36). Dies bildet den natürlichen Uebergang zu dem Verfahren von E. Kopp, welches eigentlich an dem ursprünglichen Verfahren von Malherbe nur soviel änderte, daß statt metallischen Eisens, welches sich erst an der Feuerluft oxydiren mußte, schon fertiges Eisenoxyd zugesetzt wurde; freilich wurde dann auch noch die Verwerthung des Schwefels des Glaubersalzes erstrebt, von welcher Malherbe noch nichts sagt. Die englischen Patente von Blythe und Kopp sind Nr. 2119, 1854 und Nr. 340, 1855; das Verfahren wurde einige Zeit in der Fabrik von Blythe und Benson zu Church bei Manchester wirklich ausgeführt, aber bald als unbrauchbar wieder verlassen. Es ist von Kopp selbst beschrieben worden (Ann. chim. phys. Sept. 1856, p. 21; Polyt. Journ. **142**, 341; Wagner's Jahresber. f. 1856, S. 62). 125 kg trockenes Natriumsulfat werden mit 80 kg Eisenoxyd (für die ersten Operationen natürliche Eisenerze, Hammerschlag oder metallisches Eisen, später regenerirtes Eisenoxyd) und mit 55 kg Kleinkohle gemischt. Keinesfalls dürfen auf 9 Thle. trockenes Na_2SO_4 weniger als 5 Thle. Fe_2O_3 kommen. Die Masse wird in einem gewöhnlichen Sodaofen geschmolzen, zeigt beinahe dieselben Erscheinungen, wie eine Schmelze nach Leblanc, und wird in glühend flüssigem Zustande in einen eisernen Wagen gelassen, wo sie bedeckt erkaltet und eine sehr dichte, gleichförmig krystallinische, auf der Oberfläche kupferartig glänzende Masse darstellt. Man kann sie nicht direct auslaugen, weil sie sich sehr aufbläht und grüne, sich schlecht klärende, viel Aetznatron und Schwefelnatrium haltende Laugen liefert. Dagegen ist das Auslaugen leicht, wenn man die Blöcke vorher unter dem Einflusse des Sauerstoffs, der Feuchtigkeit und Kohlensäure der Luft zerfallen läßt; besser noch, wenn man das Zerfallen durch kalte und feuchte Kohlensäure (aus einem Koksofen) befördert, und zwar in einem gemauerten Raume, in welchem die Blöcke auf einem eisernen Roste ruhen, während das Pulver durch diesen durchfällt. Ein Block von 250 kg erfordert 1 qm Platz, acht bis zehn Tage Zeit, und etwa 10 kg Koks zum Zerfallen. Man erhält jetzt beim Auslaugen mit Wasser von 30 bis 40° eine vollkommen klare Lösung von Soda und einen schweren Absatz, wesentlich aus Schwefeleisen (und Natron) bestehend. Die Lösung liefert ohne Concentration schon schöne Sodakrystalle, oder kann durch Abdampfen zur Trockene und Calciniren in Sodasalz von 80 bis 95 Proc. Na_2CO_3 verwandelt werden. Das Schwefeleisen läßt man abtropfen und preßt es in Gestalt von Ziegeln; es fängt, wenn einigermaßen trocken, schon unter 100° Feuer und brennt wie Zunder. Es wird auf gußeisernen Platten, am besten aber in einer Muffel, geröstet, die schweflige Säure in Bleikammern in Schwefelsäure verwandelt, welche wieder zur Darstellung von Glaubersalz dient, und das rückständige Eisenoxyd in dem ersten Processe verwendet. Es enthält zwar noch Natron (und zwar ein Drittel alles angewendeten), aber dieses geht nicht verloren, da man es bei der ersten Operation wieder gewinnt. Nur muß man dann die Mengenverhältnisse abändern; am besten nimmt man 125 kg Sulfat, 140 kg regenerirtes Eisenoxyd, 70 bis 75 kg

Kohle. Auch Mangan- oder Zinkoxyd kann man anwenden, jedoch weniger vortheilhaft. Die vor sich gehenden Reactionen versinnlicht Kopp durch folgende Gleichungen:


1. $2\,Fe_2O_3 + 3\,Na_2SO_4 + 16\,C = Fe_4Na_6S_3 + 14\,CO + 2\,CO_2$,


2. $Fe_4Na_6S_3 + 2\,O + 2\,CO_2 \quad = Fe_4Na_2S_3 + 2\,Na_2CO_3$.

Beim Oxydiren des $Fe_4Na_2S_3$ an feuchter Luft und nachherigen Rösten entstehen, mit verschiedenen Zwischenstufen, als Endproducte:


3. $Fe_4Na_2S_3 + 14\,O = 2\,Fe_2O_3 + Na_2SO_4 + 2\,SO_2$.

Das Kopp'sche Verfahren wurde bald darauf von Stromeyer (Ann. Chem. Pharm. **107**, 333; Wagner's Jahresber. 1858, S. 102) im Laboratorium untersucht und im Allgemeinen sehr günstig beurtheilt. Doch stimmt er mit Kopp durchaus nicht in Bezug auf die theoretische Erklärung und namentlich in Bezug auf die Einwirkung des Sauerstoffs überein, welcher, besonders in Folge der von Kopp übersehenen Bildung von unterschwefligsaurem Natrium, geradezu schädlich wirkt. Die aus der Schmelze erhaltene Lauge enthält außer diesem Körper auch Schwefelnatrium, ätzendes und fertig gebildetes kohlensaures Natrium. Dem beim Schmelzen sich bildenden Doppelsulfuret giebt Stromeyer die Formel $Fe_2Na_2S_3$ [auch Kopp giebt in Wurtz' Dictionnaire II, S. 1578, diese Formel, giebt also die seinige auf]; es bildet mit Wasser eine schwarze Gallerte von höchst emulsiver Beschaffenheit. Durch Feuchtigkeit und Kohlensäure wird es zersetzt, und man erhält dann mit Wasser eine nicht emulsive, klare Lösung von fast reinem Natriumcarbonat; der Rückstand enthält jedoch stets noch Na_2S in wechselnden Mengen. Bei der Kohlensäuerung entwickelt sich stets viel Schwefelwasserstoff, weshalb Kopp's zweite Gleichung durchaus nicht zutreffen kann, und viel Schwefel verloren gehen muß. Stromeyer schlägt als Resultat sehr ausgedehnter Versuchsreihen vor, statt der von Kopp angegebenen Verhältnisse auf 3 Aeq. Natriumsulfat (213) nur 1 Aeq. Eisenoxyd (80) anzuwenden; ferner, weil die Schmelze feuerfesten Thon ungemein angreift, in Oefen mit gußeisernen Sohlen zu arbeiten, und zur Kohlensäuerung möglichst sauerstofffreies Gas anzuwenden.

Vielleicht gerade in Folge von Stromeyer's Arbeit, und von Kopp's eigener ausführlicher Beschreibung, machte dieses Verfahren großes Aufsehen und erregte viel mehr Hoffnungen auf Erfolg als die meisten anderen schon bekannten Verfahren; man glaubte, daß man auf diese Weise den in Leblanc's Proceß verloren gehenden Schwefel continuirlich in den Proceß würde einführen können. Jedoch schon Hofmann (Report by the Juries 1863, p. 31) macht darauf aufmerksam, daß das Kopp'sche Verfahren, obwohl es bezüglich der Umwandlung des schwefelsauren in kohlensaures Natrium „untadelhaft“ sei [dies ist völlig unrichtig! s. u.], doch gerade in Bezug auf die Wiederverwerthung des Schwefels sehr mangelhaft ist; gerade wegen des großen Schwefelnatriumgehaltes liefert das Kopp'sche Schwefeleisen sehr wenig schweflige Säure, welche noch dazu mit sehr viel Stickstoff beladen ist, entsprechend dem zur Oxydation des Eisens und Schwefelnatriums nöthigen Sauerstoff; an eine Verwerthung in der Bleikammer zur Schwefelsäurefabrikation ist daher kaum zu denken. Kopp selbst giebt (bei Wurtz, a. a. O.) das Hofmann'sche Urtheil in dem Referat über

sein Verfahren unverändert wieder, macht es also zu dem seinigen, und fügt noch hinzu, daß seit Entdeckung der Regenerationsmethoden für Schwefel aus Sodarückstand der erhoffte Vortheil seines Verfahrens fortgefallen sei.

Nach Versuchen von Waldeck (Polyt. Journ. **192**, 417; Wagner's Jahresber. 1869, S. 179) wird übrigens nicht nur, wie Stromeyer hervorgehoben hatte, Thon, sondern auch das von Stromeyer empfohlene Gußeisen von der Schmelze „in wahrhaft erschreckender Weise" angegriffen, und auch Ausfüttern der Tiegel mit einer Mischung von Kokspulver und Theer schützte sie nicht. Der ursprüngliche Eisengehalt der Mischung wuchs durch diese Wirkung auf das Vierfache an. Schon dies würde das Kopp'sche Verfahren für die Praxis unmöglich machen; außerdem kommt aber noch ein Punkt hinzu, welchen Waldeck nur beiläufig berührt, indem er angiebt, daß die Ausbeute an Soda aus der Schmelze statt 36 Proc. nur 9,4 Proc. betragen habe. Der Verfasser dieses Werkes, welcher 1865 eine ausgedehnte Reihe von Versuchen mit dem Kopp'schen Verfahren in einem eigens dazu gebauten Flammofen anstellte, kam zu dem Resultat, daß das Verfahren praktisch unausführbar sei, weil dabei nicht nur stets ein Drittel des Natrons in dem unlöslichen Rückstand bleibt [was ja auch Kopp schon angiebt], sondern unter gewöhnlichen Umständen, wie sie in einem Flammofen herrschen, die Rückbildung von Natriumsulfat in der Schmelze nicht vermieden werden kann; dadurch fällt eben die Umwandlung des Sulfats in Carbonat zu unvollständig aus. Bei Experimentiren in geschlossenen Tiegeln ging es freilich besser; man konnte dann eine Soda von 95 Proc. erhalten; aber das Ausbringen blieb immer schlecht. Das Behandeln mit Kohlensäure mußte stets bei möglichster Abhaltung der Luft stattfinden; sonst bildete sich ungemein viel Thiosulfat. Trotz des notorischen Mißerfolges von Kopp's Verfahren wird ihm nicht nur, was damals noch erklärlich war, in Wagner's Regesten von 1866 eine Zukunft und die Aussicht eröffnet, das Leblanc'sche Verfahren aus dem Felde zu schlagen, sondern noch 1877 wird es in Stohmann-Kerl's Chemie in ähnlicher Weise behandelt, und dabei ignorirt, daß der einzige wesentliche Vorzug, welchen das Verfahren vor dem Leblanc'schen haben sollte, nämlich die Wiedergewinnung des Schwefels, schon von Hofmann bestritten und von Kopp selbst als illusorisch aufgegeben worden war. Bei der außerordentlich schlechten Ausbeute an Soda und der unerträglichen zerstörenden Wirkung auf Thon und auf Eisen durch die Schmelze kann man dem Kopp'schen Verfahren keinerlei Zukunft in Aussicht stellen.

Eine Modification des Eisenoxydverfahrens, welche mehr auf Malherbe zurückgreift, ist von Bowron und Robinson 1863 (Nr. 3044) in England patentirt worden. Man soll danach zuerst Schwefelnatrium darstellen und dann Eisenoxyd eintragen; die Absicht war dabei wesentlich, die werthvollere kaustische Soda darzustellen. Der Verfasser dieses Werkes, welcher die Versuche zur Ausführung dieses Verfahrens im fabrikmäßigen Zustande zu leiten hatte, überzeugte sich von dessen Unbrauchbarkeit. Unter was für Umständen man auch arbeiten mochte, es blieb immer eine Menge Schwefelnatrium unzersetzt; man konnte dieses zwar durch Kochen mit Braunstein entfernen, wodurch es aber nur in Thiosulfat überging, was von der kaustischen Soda durch Krystallisation nicht zu trennen ist.

Die von Robinson (Patentgesuch Nr. 2801, 1865; nur „vorläufiger Schutz") vorgeschlagene Entfernung des Thiosulfats durch Chlorbarium erwies sich als ganz unpraktisch. Außerdem war stets viel Natriumsulfat und Carbonat, und im Rückstande sehr viel unzersetztes Sulfuret vorhanden, welches zwar, ebenso wie bei Kopp, durch Verbrennen und Wiederbenutzen des Rückstandes zu Gute gemacht werden sollte, was aber an denselben Uebelständen wie früher scheiterte.

Macfarlane (Engl. Pat. Nr. 126, 1863) glüht getrockneten Eisenvitriol mit Kochsalz in einem Luftstrome, wobei Chlor fortgeht und ein Gemenge von Natriumsulfat und Eisenoxyd zurückbleibt, welches mit Kohle gemischt und wie bei Blythe und Kopp verschmolzen wird, und zwar auf einem Herde von Aetzkalk, gemengt mit wenig basischer Schlacke und getränkt mit Schwefelnatrium durch Aufschmelzen von Sulfat mit Kohle. Die Schmelze wird wie bei dem Kopp'schen Verfahren behandelt; das rückständige Schwefeleisen wird im feuchten Zustande an der Luft zu Eisenvitriol oxydirt [was bekanntlich nur höchst unvollkommen eintritt] und dieser von Neuem zum Rösten mit Kochsalz verwendet. Hargreaves und Robinson (Patent Nr. 2982 und 3032, 1872 und 764, 1873) setzen zu der Leblanc'schen Mischung noch Eisenoxyd, schmelzen in Tiegeln mit Ausflußlöchern am Boden, laugen aus, oxydiren das gebildete Schwefeleisen durch Liegen an der Luft und ziehen das Product mit Salzsäure aus [klingt höchst problematisch!]. Später patentirten sie die Mischung von Glaubersalz und Kohle mit einem Eisen-, Mangan- oder Zinksalz, und Erhitzung bis zur Bildung eines zusammenhängenden, porösen, nicht geschmolzenen Klumpens; das Natron wird durch Auslaugen getrennt, die Schwefelmetalle zu Oxyden gebrannt und wie oben benutzt.

Letelié (Franz. Pat. Nr. 211 058) beschreibt ein sehr complicirtes Verfahren, welches die Verfahren von Macfarlane, Herrau, Kopp und Longmaid vereinigen soll. Man soll mit Natriumsulfat, Eisenoxyd und Kohle das bekannte Doppelsulfür darstellen, carbonisiren, auslaugen, den Rückstand in einem Ofen rösten, mit Kochsalz mischen und daraus Chlor erzeugen u. s. w.

Don (Engl. Pat. Nr. 2111, 1870) will wieder Sulfat mit Kohle und Manganoxyd oder Eisenoxyd erhitzen und das Product mit Kohlensäure behandeln.

Haydn Mozart Baker (Engl. Pat. Nr. 2866, 1870) will Natriumsulfat mit Kohle und Thon oder Thonerde glühen, das Aluminat ausziehen und mit CO_2 zersetzen.

II. Nach vorheriger Darstellung von Schwefelnatrium.

Darstellung des Schwefelnatriums.

Wir erwähnen hier nur diejenigen Verfahren, welche besondere Vorschriften geben, um verhältnißmäßig reines Schwefelnatrium zu erhalten und dieses dann gleich für die Sodafabrikation zu benutzen. Dagegen behandeln wir natürlich nicht diejenigen Verfahren, durch welche aus Leblanc-Sodarückstand Schwefelnatrium als Handelswaare dargestellt wird; vergl. über diese Bd. II, S. 716.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Eigenschaften und die Darstellung der verschiedenen Hydrate des Schwefelnatriums (aus Alkohol krystallisirt) von Göttig ausführlich beschrieben werden (Journ. f. prakt. Chem. [2] 34, 229).

Arrot (Engl. Pat. Nr. 1370, 1859) stellt Schwefelnatrium durch Schmelzen von 4 Thln. Sulfat mit 1 Thl. Kohlen in einem Schachtofen dar, welcher natürlich noch mit besonderem Brennmaterial gespeist wird. Laming glüht 2 Thle. Sulfat mit 1 Thl. Kohlen oder Koks in einem verschlossenen Gefäße [wie auch viele andere]. Ebenso nimmt Gossage (Engl. Pat. Nr. 2612, 1859) die Reduction mit denselben Verhältnissen in einem Muffelofen vor, um möglichst die Wiederoxydation auszuschließen. Man soll 50 Proc. vom Gewichte des Sulfats an Kleinkohlen, oder 33 Proc. an gemahlenem Koks nehmen, die Masse fortwährend umrühren, aber die Hitze nicht bis zum Schmelzen steigern; die bei dem Processe entstehende Kohlensäure soll durch einen Ventilator oder dergleichen abgesaugt und später eben zur Zersetzung des Schwefelnatriums verwendet werden. Die Beschickung muß so schnell als möglich und mit möglichster Abhaltung der Luft ausgezogen werden. Wilson (Engl. Pat. Nr. 1361, 1859) schmilzt eine Mischung von 200 kg Sulfat, $12^1/_2$ kg Schwerspath und 125 kg Kleinkohle oder 100 kg Kokspulver in einem gewöhnlichen Flammofen, oder noch besser in einem rotirenden Cylinderofen, wobei man noch weniger Schwerspath anzuwenden braucht, da die Luft dabei weniger Zutritt hat als in einem mit Handarbeit umgerührten Ofen. [Auch Jean, Monit. Scient. 1869, p. 1007; Wagner's Jahresber. 1869, S. 184, will Schwefelnatrium mit Hülfe von Schwerspath darstellen, wendet aber davon sehr viel an, nämlich auf 25 kg Sulfat, 75 kg Schwerspath, 10 kg Holzkohlenpulver und 15 kg Steinkohlenpulver; man schmilzt in einem gewöhnlichen Sodaofen, welcher unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen werden soll.]

Ferner beschreibt und bildet Wilson einen Apparat ab, um geschmolzenes Sulfat durch eine auf Kirschrothgluth gebrachte Säule von Kohlen oder Koks fließen und dabei sich in Schwefelnatrium umwandeln zu lassen. Ein seitlich stehender Schachtofen liefert die nöthige Hitze als Gasgenerator; das Sulfat wird auf einem durchbrochenen Gewölbe auf der Decke der Koksſäule eingetragen und schmilzt dort von selbst; die Gase streichen dann noch durch einen mit Kieselsteinen gefüllten und fortwährend mit Wasser benetzt gehaltenen Thurm, um die Kohlensäure abzukühlen und mit fortgerissene Natronsalze zurückzuhalten; am Ende des Apparates ist ein Ventilator angebracht, welcher die Bewegung der Luft und der Gase durch den ganzen Apparat hervorbringt. Das zugleich entstehende Kohlenoxyd wird durch Luftzuführung oben in dem Thurme zu Kohlensäure verbrannt. Die Kohlensäure wird dann zur Herstellung von Soda aus dem Sulfuret verwendet; oder auch zu der von Natriumbicarbonat aus Soda, welches seinerseits zur Umwandlung von Schwefelnatrium in Soda dient. Es ist nicht denkbar, daß ein solcher Apparat längere Zeit ohne Zusammenschmelzen fungiren könnte.

C. F. Claus (Engl. Pat. Nr. 819, 1869) schlug die Darstellung von Schwefelkalium durch Behandlung von Kaliumsulfat mit Schwefelbarium vor, um später das Schwefelkalium mit Kohlensäure zu zersetzen. In diesem Patente und in einem anderen, auf Soda bezüglichen (Nr. 2616, 1869) beschreibt

Claus Verbesserungen in der Darstellung von Schwefelkalium und Schwefelnatrium, nämlich Vorrichtungen, wodurch jeder Ueberschuß von Sauerstoff ausgeschlossen ist, so daß man das entweichende Gas als Quelle von Kohlensäure zur Zersetzung der Schwefelalkalien benutzen kann, ohne die Bildung von Thiosulfat befürchten zu müssen. Auch beschreibt er eine Verbesserung von Wilson's Verfahren (s. o.), nämlich die Reduction von geschmolzenem Sulfat durch glühende Kohle in einem Schachtofen; das Schwefelnatrium fließt zum Theil unten ab, zum Theil wird es verflüchtigt und in einem Thurme durch einen Regen von Schwefelnatriumlösung condensirt, wobei zugleich durch die Einwirkung der bei der Reduction entstehenden Kohlensäure das Schwefelnatrium in Natriumcarbonat verwandelt wird und Schwefelwasserstoff fortgeht.

Vincent (Compt. rend. 1877, 84, 701) bringt die Darstellung von Schwefelnatrium aus Natriumsulfat und Schwefelbarium ohne irgend eine Abänderung von Neuem vor. Barrow (Engl. Pat. Nr. 10 491, 1886) patentirt nochmals dasselbe Verfahren. Die Chemische Fabrik Buckau (Deutsch. Pat. Nr. 57 707) will ein Gemisch von Kalium- und Natriumsulfat (aus Kalirohsalzen dargestellt) mit Schwefelbarium zersetzen, die gemischten Alkalisulfide, in Lösung von 20° B., durch Kohlensäure in Bicarbonate umwandeln und dabei das Natriumbicarbonat durch seine Schwerlöslichkeit vom Kaliumbicarbonat trennen.

Maistre (Franz. Pat. Nr. 208 471) patentirt ohne alle Neuerungen wieder die Umsetzung von Natriumsulfat mit Schwefelbarium, als Lösung aus mit Kohle reducirtem Schwerspath erhalten.

Willans (Engl. Pat. Nr. 293, 1860) will das Schwefelnatrium aus Sulfat ohne Vermischung desselben mit Kohle, nur durch Vermittelung von Kohlenoxyd und Wasserdampf in einem hellroth glühenden Ofen darstellen. Wir werden weiter unten sehen, daß verschiedene Erfinder die Reduction des Sulfats durch Kohlenoxyd zu Schwefelnatrium benutzen.

Sehr gründlich durchgearbeitet wurde die Darstellung des Schwefelnatriums im Großen von Weldon, in dessen verschiedenen Patenten vom 28. August 1876 (Nr. 3379 bis 3390) und 2. Februar 1877 (Nr. 444 und 445) sie einen wichtigen Theil des Verfahrens zur Sodafabrikation umfaßt. Das Natriumsulfat wird in einem Ofen mit Siemens'scher Regenerativfeuerung zum Schmelzen gebracht, und die Verbrennungsproducte dieses Ofens werden zu gleicher Zeit in dem zweiten Ofen benutzt, in welchem die Darstellung des Schwefelnatriums geschieht. Der erste Ofen wird so hoch aufgestellt, daß das geschmolzene Sulfat direct in das Mannloch des zweiten Ofens einlaufen kann. Die Hauptsache ist nun der zweite Ofen, in welchem das Sulfat zu Schwefelnatrium reducirt wird. Es ist ein rotirender Cylinderofen, wie sie jetzt meist zur Sodafabrikation nach Leblanc angewendet werden. (Bei der Ausführung im Großen war man nicht bis zu diesem Stadium gekommen, sondern hatte sich der großen Anlagekosten wegen mit einem stehenden Ofen begnügt; wäre das Verfahren gelungen, so hätte man allerdings rotirende Oefen angelegt.) Da nun aber bekanntlich alles Mauerwerk und Eisen von schmelzendem Schwefelnatrium ungemein stark angegriffen wird, so muß man den Ofen mit einem Material ausfüttern, welches sich widerstandsfähiger verhält. Als solches benutzt man Ziegel aus Kokspulver mit etwas

Theer gemischt, welche unter sehr starkem Drucke geformt und dann in einem Muffelofen zum Rothglühen erhitzt worden sind; sie werden mit einer Mischung aus den gleichen Materialien vermauert. Dieses Futter zeigte sich auch in der Praxis durchaus zweckentsprechend, so lange man eine sauerstofffreie Feuerluft anwendete. Dasjenige Ende des Ofens, durch welches die Feuerluft einströmt, kann man beliebig luftdicht verschließen. Zu diesem Zwecke ist der bei den Cylinderöfen stets zwischen dem Feuerherd und dem Cylinder selbst aufgehängte, die Feuerbrücke vertretende Ring (das „Auge") so angeordnet, daß er augenblicklich zur Seite geschoben und eine massive Scheibe von Koksmasse vorgeschoben werden kann; diese ist von einem starken Eisenringe mit breitem Flansch umgeben, welcher durch Bolzen fest mit der Centralöffnung des Cylinders verbunden wird, so daß die Scheibe mit diesem selbst herumgeht und einen luftdichten Verschluß bildet. Die Fuchsöffnung am anderen Ende des Cylinders setzt sich in einen Feuercanal fort, welcher sich in zwei Theile theilt, um vermittelst passender Register entweder die Gase in den Kamin zu leiten oder das Kohlensäuregas für seine specielle Verwendung in passenden Apparaten aufzubewahren oder direct zu gebrauchen. Auch der Ofen, durch welchen der Cylinderofen mit Feuergasen versehen wird, sei es der Sulfatschmelzofen oder ein besonderer Ofen, ist so eingerichtet, daß die Verbrennungsproducte entweder in den Cylinderofen oder anderswohin geleitet werden können. Ein neuer, von Weldon für diesen Zweck construirter Ofen (nicht rotirend) ist im Polyt. Journ. **221**, 434, beschrieben. Man erhitzt nun in dem Reductionsofen gepulverten Koks oder Holzkohle (nach dem Patente vom 2. Februar 1877 genau so viel, als zur Bildung von CO_2 mit dem Sauerstoff des Sulfats nothwendig ist, d. h. 16,9 Proc. vom Gewichte des Sulfats, selbstverständlich mit Hinzurechnung der Verunreinigungen; man arbeitet dann am besten in einem Muffelofen und saugt das Kohlensäuregas mittelst eines Ventilators ab) zur Rothgluth, indem man Feuergase am einen Ende eintreten und am anderen in den Kamin entweichen läßt, stellt dann die Feuergase ab, schließt die Eintrittsöffnung in oben beschriebener Weise, verbindet die Austrittsöffnung mit dem Apparat für Aufbewahrung oder Benutzung der Kohlensäure, läßt aus dem darüber stehenden Ofen geschmolzenes Sulfat auf den rothglühenden Koks oder die Holzkohle einlaufen und mischt beide durch schnelle Umdrehungen des Cylinderofens. Die Reaction zwischen Sulfat und Kohle geht somit in einem Gefäße vor sich, welches während dieser Periode nur eine Oeffnung, nämlich die zum Austritt von Kohlensäure hat. Wenn das Sulfat und der Koks für sich hinreichend erhitzt worden sind, so wird die Reaction zwischen ihnen ohne eine weitere Wärmequelle zu Ende gehen; anderenfalls muß man wieder Feuergase zulassen und inzwischen die Verbindung des anderen Endes mit dem Kamin herstellen. Man kann natürlich, wenn man die Kohlensäure nicht benutzen will, die Austrittsgase überhaupt stets in den Schornstein gehen lassen. [Die Behandlung des so dargestellten Schwefelnatriums mit Kohlensäure, wie sie Weldon vorschreibt, wird weiter unten beschrieben werden.]

Nach später von Weldon selbst erhaltener Auskunft soll das reine, von Polysulfuret, Thiosulfat und Aetznatron freie Schwefelnatrium, wie man es in seinem Ofen erhielt, unschmelzbar gewesen sein, so daß man es aus dem Ofen

nicht entfernen konnte. Wenn man etwas Luft zuließ, um dies zu vermeiden, so verbrannten die Kohlenziegel zu schnell. [Anderwärts hat man, wie wir sehen werden, diese Schwierigkeiten nicht gefunden.]

Wallace und Claus (Engl. Pat. Nr. 2842, 1877) füttern die zur Darstellung von Schwefelnatrium bestimmten Oefen mit Bauxit aus.

Cl. Winkler (Chem. Ind. 1880, S. 129) giebt folgende Beschreibung der Art, wie Schwefelnatrium eine Reihe von Jahren fabrikmäßig dargestellt wurde. Calcinirtes Glaubersalz wurde mit 25 bis 30 Proc. Kohle gemengt und bei mäßig starker Glühhitze in einem kleinen Flammofen reducirt, dessen Arbeitsöffnung der Feuerbrücke gegenüber lag, damit die hier einströmende Luft direct in den Fuchs abströmen konnte, ohne auf die Schmelze zu wirken. Um ein der Schmelze widerstehendes Ofenmaterial zu bekommen, setzte man den Herd aus großen, glatt behauenen Marmorblöcken zusammen, deren Ritzen mit Kalk fest ausgestopft wurden; die Herdsohle bestand aus einem einzigen, muldenförmig vertieften Marmorblock mit seitlich eingebohrter Stichöffnung, und hierauf ruhte der aus kleinen Stücken bestehende Herdkranz, der öfters ausgebessert werden mußte. Durch sorgfältiges Anheizen konnte man es vermeiden, daß die Kalksteinblöcke rissig wurden. Das Schmelzen erfolgte rasch und glatt; sowie eine oberflächliche Schmelzung eingetreten war, mußte mit einem eisernen Gezähe tüchtig umgerührt werden, um durch den Kohlenüberschuß ein Verbrennen des Schwefelnatriums zu verhüten. Sobald vollkommene Reduction eingetreten war, wurde der vorher dickflüssige Ofeninhalt mit einem Male dünnflüssig (vergl. oben die entgegengesetzte Beobachtung Weldon's) und begann nun eigenthümlich zu phosphoresciren. Eintretendes Funkensprühen deutete auf Verbrennung, die man jedoch durch Einwerfen einer Hand voll Kohlenpulver sofort dämpfen konnte. Sobald diese Erscheinungen eintraten, stach man das ganz flüssige Schwefelnatrium in eiserne Schüsseln ab und bedeckte es sofort mit etwas Kohlenstaub und einem Eisenbleche, worauf es noch warm in faustgroße Stücke zerschlagen wurde und sich in Fässern verpackt lange Zeit hielt. Eine Auflösung des Schwefelnatriums bot anfangs Schwierigkeiten, da man es wegen seiner pyrophorischen Eigenschaften nicht zerkleinern konnte und bei Anwendung von Stücken sich die Verunreinigungen auf diesen als zäher Schlamm ansetzten. Dies wurde jedoch unschädlich gemacht, indem man die Stücke in Lattentrommeln brachte, die zur Hälfte in das Lösewasser tauchten und von Zeit zu Zeit mittelst einer Kurbel umgedreht wurden, wobei sich die Schlammbedeckung abscheuerte.

Esop (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 284) beschreibt die Fabrikation des Schwefelnatriums wie folgt. 150 kg gemahlenes Sulfat werden mit 100 kg Staubkohle gemengt. Der Schmelzofen ist 6 m lang, 2 m breit und 1,7 m hoch, innen mit feuerfestem Futter versehen und der Länge nach in drei Theile eingetheilt. Der Feuerraum hat einen Rost von 85 × 85 cm Fläche; er ist durch eine Feuerbrücke von dem Schmelzraum getrennt, hinter dem noch ohne äußere Trennung der Vorwärmeraum kommt, in den die Beschickung zuerst eingetragen wird. Hier verbleibt sie $1^3/_4$ Stunden, während welcher Zeit im vorderen Raum die frühere Beschickung fertig geschmolzen wird. Für jede Beschickung braucht man 75 bis 80 kg gute Feuerungskohle. Nach Beendigung der Operation wird die

vordere Arbeitsthür geöffnet und die im Flusse befindliche Schmelze mit Krücken in Eisenkästen gezogen, welche man sofort gut bedeckt. Sie wiegt 100 bis 115 kg und enthält 60 Proc. Na_2S. Sie soll roth und porös sein, nicht zusammengebacken, glasig oder grau aussehen; im frischen Zustande soll sie mit Chlorbarium nur eine schwache Trübung geben. Zum Auslaugen wird sie so schnell wie möglich in Stücke von etwa 10 cm Seite zerbrochen, mit aller Vorsicht wegen ihrer ätzenden Wirkung, dann sofort in die Laugereikästen geworfen und mit Lauge bedeckt. Man bedient sich des Buff-Dunlop-Apparates mit fünf Kästen, (Bd. II, S. 499); das Auslaugen dauert darin 24 Stunden. Die starke Lauge aus dem fünften Kasten zeigt 32° B., aus dem vierten 23°, aus dem dritten 17°, aus dem zweiten 7 bis 10° und aus dem ersten 1 bis 4° B. Man erschöpft die Schmelze bis 1 bis 3 Proc. Na_2S, ehe man den Rückstand wegwirft. Man kann jeden zweiten Tag einen Kasten entleeren und frisch füllen, wobei man etwa 6 cbm Lauge von 33° B. erhält, die schon nach einer Stunde Ruhe in Klärpfannen genügend geklärt in die Krystallisirgefäße abgelassen werden kann. Starke Lauge ist gelb, solche unter 10° grünlich. Die Krystallisation in flachen Pfannen dauert vier bis fünf Tage und giebt schöne gelbe bis braune Krystalle von $Na_2S, 9H_2O$, die sich leicht von den Eisenwandungen ablösen lassen und durch Ausschleudern von der Mutterlauge getrennt werden, welche man mit frischer Lauge von 26 bis 28° B. mischt, und durch die abgehenden Rauchgase des Schmelzofens auf 31° B. concentrirt, worauf man sie wieder zur Krystallisation bringt. Die beim Eindampfen durch Oxydation gebildeten Salze fallen zu Boden und werden wieder zum Schmelzen mit Sulfat oder Kohle verwendet, geben aber dabei mehr glasige Schmelzen und brauchen mehr Reductionskohle als frische Schmelzen. Aus bloßen Mutterlaugen entstehen grünliche, aus frischen concentrirten Lösungen bräunliche, aus dünnen helle bis weiße Krystalle. Das „wasserfreie“ Schwefelnatrium des Handels bekommt man, indem man Krystalle in einem Eisenkessel bei mäßigem Feuer schmelzen und nach Austreibung des Krystallwassers erkalten läßt, rasch zerstößt und in Fässer packt.

Erhebliche Verbesserungen in der Darstellung des Schwefelnatriums führte Ellershausen ein (Engl. Pat. Nr. 17815, 1890). Er hatte gefunden, daß die zerstörende Wirkung des Schwefelnatriums auf den Ofen hauptsächlich von einer Ueberhitzung der Beschickung herkommt, die in Flammöfen gewöhnlicher Construction kaum zu vermeiden ist. Dies ist aber möglich, wenn man die Feuerbrücke recht hoch (etwa 0,6 m über der Herdsohle) macht und ihre Ueberhitzung durch einen inneren Luftkühlcanal verhütet. Der Canal für die Flamme über der Brücke ist nach der Herdsohle hin conisch zusammengezogen, so daß die Flamme gegen den mittleren Theil der Herdsohle hin gerichtet wird und die Seiten nicht so heiß wie gewöhnlich werden können. Ferner wird die Herdsohle zunächst der Feuerbrücke gegen diese ansteigend gemacht, damit sich dort kein Schwefelnatrium ansammeln kann. Die Seitenwände des Ofens um die Herdsohle herum sind aus feuerfestem Material unabhängig von der äußeren Ofenwand aufgeführt, so daß sie leicht erneuert werden können.

Dieser dem Patente entnommenen Beschreibung seien nun persönliche Beobachtungen des Verfassers in einer von Ellershausen angelegten Fabrik beigefügt.

Die Beschickung besteht aus 350 kg Sulfat und 175 kg Koksklein, die ohne besonders genaue Mischung in der gewöhnlichen Weise erst auf die hintere Sohle des Ofens (den Vorwärmer) eingetragen und dort nur zur Dunkelrothgluth gebracht werden, ohne zu schmelzen. Dies geschieht erst auf der vorderen Sohle, wo die Masse erst dünnflüssig und dann wieder dickflüssig wird, gerade wie gewöhnliche Leblanc-Schmelze, jedoch ohne die „Kerzen" derselben zu zeigen. Sie ist jedoch nicht so teigig wie Rohsoda und ist poröser als diese. Sie wird dann in einen Eisenkasten ausgezogen, nachdem man vorher den Ofenschieber heruntergelassen hat, um ihr Verbrennen während des Ausziehens zu hindern. Die Abkühlung der Schmelze in den Kästen erfolgt ohne specielle Vorsichtsmaßregeln. In 24 Stunden werden 16 solcher Beschickungen fertig; der Kohlenverbrauch dafür beträgt 1250 kg; die Hitze steigt nicht so hoch wie in Sodaöfen, und die Oefen brauchen durchaus keine großen Reparaturen. Das ganze Verfahren macht den Eindruck, daß Ellershausen die Schwierigkeiten der Schwefelnatrium-Darstellung im Großen vollständig überwunden hatte und ebenso sicher wie im gewöhnlichen Sodaofen arbeitete.

Es ist besonders auffällig, daß die Ofensohle in diesem Falle nicht mehr leidet, da sie ganz wie diejenige der gewöhnlichen Sodaöfen (Bd. II, S. 435) construirt und nur etwas von der Feuerbrücke abwärts und (wie auch bei den Sodaöfen) gegen die Arbeitsthür hin geneigt ist. Vermuthlich liegt dies daran, daß bei dem oben erwähnten Verhältniß von 50 Proc. Koksklein die Masse immer porös bleibt; auch wird namentlich der Koks wegen seiner Unschmelzbarkeit viel besser als Steinkohle für diese Arbeit sein. Während der Arbeit muß der Zugschieber immer so weit wie möglich geschlossen sein, um unnöthigen Luftzutritt zu vermeiden; wenn dies nicht geschieht, so wird die Masse, augenscheinlich durch Bildung von Polysulfid, flüssiger und der Ofen leidet viel mehr.

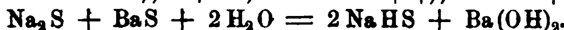
Das Rohsulfid zeigt nach meinen Analysen nur eine Spur von Polysulfid, gar kein Sulfat, ein wenig ($1^1/_2$ Proc.) Thiosulfat und etwa 10 Proc. des Natrons als Carbonat, das übrige Natron als Na_2S, mit etwa 25 Proc. Unlöslichem. Das Product ist mithin von vorzüglichster Qualität.

Gossage und Mathieson (Deutsch. Pat. Nr. 47607) wollen eine ganz bedeutende Verbesserung darin gefunden haben, der Mischung des Sulfats mit Kohle eine genügende Menge Kochsalz zuzusetzen, wodurch die zerstörende Wirkung auf das Ofenfutter aufgehoben werden soll. Am besten nimmt man auf 100 Sulfat 50 Kohle und 31 Salz. Das beim Schmelzen in einem Flammofen oder Drehofen geschmolzene Gemisch von Sulfid und Chlorid kann in offene Gefäße ausgezogen und ohne Gefahr einer Oxydation abgekühlt werden, ehe man es auslaugt. Eine Schmelzung dauert zwei bis drei Stunden und geht genau wie beim Leblanc-Verfahren. Die Lösung wird mit so viel Kohlensäure behandelt, daß Bicarbonat krystallinisch ausfällt (s. S. 216). Mit diesem Verfahren wurden mehrere Jahre Versuche im großen Maßstabe gemacht, ohne anscheinend durch den Kochsalzzusatz einen wesentlichen Vortheil zu erreichen. Das Rohschwefelnatrium soll folgende Durchschnittszusammensetzung haben: 35,1 Na_2S; 9,8 Na_2CO_3; 2,1 Na_2SO_4; 1,4 $Na_2S_2O_3$; 19,2 $NaCl$; 32,2 Unlösliches (Kohle).

Auch darin liegt eine Verurtheilung des Kochsalzzusatzes, daß Gossage später zusammen mit Williamson (Engl. Pat. Nr. 20921, 1892) vorschlug,

der Mischung von Natriumsulfat und Kohle 35 bis 40 Thle. Leblanc-Sodarückstand zuzusetzen, um den Angriff auf die Ofenwandungen zu verhüten. Darauf folgende Patente derselben Erfinder (Nr. 22523 und 23616, 1892) beschreiben die Verarbeitung des nach dieser Methode dargestelten Schwefelnatriums auf Bicarbonat fast genau wie das frühere Patent von Mathieson und Hawliczek; vergl. S. 216.

Trachsel (Engl. Pat. Nr. 3406, 1886) will in folgender Weise verfahren. Ein Gemenge von Natriumsulfat mit Barium- (oder Strontium-)sulfat und Kohle wird geglüht und ausgelaugt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt Barium- oder Strontiumhydrat, während Natriumsulfhydrat in Lösung bleibt:



$$Na_2S + BaS + 2H_2O = 2NaHS + Ba(OH)_2.$$

Diese Lösung wird dann mit Kohlensäure behandelt und das H_2S in bekannter Weise behandelt. [Hierbei wird allerdings die Kohlensäure auf das Sulfhydrat besser als auf das Na_2S wirken, aber die Trennung des Aetzbaryts vom Natriumsulfhydrat wird sicher alles eher als eine quantitative Reaction sein, und den Aetzbaryt wird man natürlich irgend wie verwenden müssen.]

Simpson (Engl. Pat. Nr. 17765, 1890) verwendet das „Bisulfat“ von der Salpetersäurefabrikation oder andere saure Sulfate, die er erst mit Calciumsulfhydrat neutralisirt, worauf er die Lösung von dem Gyps- und Schwefelniederschlage abfiltrirt und dann durch mehr Calciumsulfhydrat vollständig zersetzt, am besten in geschlossenen Gefäßen unter einem Drucke von 4 bis 5 Atm., wobei der Gyps in der Flüssigkeit unlöslich ist. Die Lösung von NaHS wird dann mit CO_2 carbonisirt &c.

Bong (Engl. Pat. Nr. 895, 1879) will Alkalisulfat ohne Schmelzung durch H_2S reduciren, das durch Zersetzung des dabei entstehenden Na_2S durch CO_2 entwickelt wird.

Peitzsch (Deutsch. Pat. Nr. 80929) schreibt vor, die Zersetzung von Alkalisulfat mit Kohle bei Luftabschluß und bei einer den Schmelzpunkt des Schwefelnatriums nicht erreichenden Temperatur vorzunehmen. Man soll das Gemisch in leichten eisernen Schalen von nicht über 10 cm Tiefe in horizontalen oder verticalen Retorten von außen erhitzen. [Diese Gefäße werden nur kurze Zeit halten, und das, an sich ganz alte, Verfahren ist viel zu theuer.]

Zersetzung des Schwefelnatriums durch Kohlensäure.

Gren hatte die Bemerkung gemacht, daß eine wässerige Lösung von Schwefelnatrium durch Kohlensäuregas unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Soda umgewandelt wird, wenn das Einleiten der Kohlensäure bis zur theilweisen Bildung von Natriumbicarbonat fortgesetzt wird. Attwood erhielt hierauf ein englisches Patent am 22. Juni 1819. Pelletan stellte 1827 nach diesem Verfahren in einer Fabrik in Paris Soda dar, und Dumas schildert es ausführlich in seinem Handbuch der angewandten Chemie 1829. 1838 glaubte Gossage nachgewiesen zu haben, daß schon ein Aequivalent Kohlensäure das gleiche Aequivalent Schwefelnatrium zersetzt [durchaus unrichtig, vergl. Bd. II, S. 526], und 1861 kommt er in seiner (1863 gedruckten) History of the Soda

Manufacture, p. 22, darauf zurück, daß man in Zukunft den Schwefelwasserstoff durch Eisenoxyd absorbiren und das Product zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzen werde; die Ausarbeitung dieser Idee [welche ihm selbst also in den dazwischen liegenden 23 Jahren nicht gelungen war!] will er Jüngeren überlassen. An Versuchen dazu hat es nicht gefehlt. Wagner führt in seinen Regesten, S. 37, Patente von Beringer (1847), Newton (1853), Hunt (1861), Reißig (1865) an und meint, daß seit Einführung des Eisenoxyds als schwefelwasserstoff-absorbirenden Mittels in die Technik dieses Gas aufgehört habe, eine Quelle von Unbequemlichkeiten für die Fabrik und deren Nachbarn zu sein. Das war freilich eine sehr sanguinische Anschauung; selbst die Verwerthung von relativ concentrirtem Schwefelwasserstoffgas ist erst über 20 Jahre nach Wagner's Ausspruch einigermaßen zufriedenstellend durchgeführt worden, und diejenige von ungleichmäßig mit indifferenten Gasen verdünntem Schwefelwasserstoffgas, wie es bei allen jenen älteren Verfahren entstehen mußte, ist noch heute eine ungelöste Aufgabe, wenn es sich um ökonomische Verwerthung handelt. (Vergl. darüber Bd. II, S. 764.)

Wir besprechen zunächst die Zersetzung von reinem Schwefelnatrium in Lösung oder Stücken, sodann diejenige des Rohproductes in den Darstellungsgefäßen selbst.

Am meisten versprach man sich seiner Zeit in Lancashire von dem Hunt'schen Verfahren (Nr. 1126, 1860). Hunt wollte gefunden haben, daß die Zersetzung des Schwefelnatriums besser als mit dessen Lösung dann vor sich geht, wenn man es in Stücken auf den durchlöcherten falschen Boden von Gefäßen bringt, durch welche Dampf und Kohlensäure (erzeugt durch Glühen von Kreide in Retorten) geleitet wird; durch Verbindung mehrerer Gefäße sollte die Kohlensäure völlig ausgenutzt und starker Schwefelwasserstoff erhalten werden, welcher mit Luft gemischt, entzündet und zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendet werden sollte. Fleck (Polyt. Journ. **166**, 357) fand das Hunt'sche Verfahren in versuchsweiser (bald genug wieder aufgegebener) Ausführung in der Fabrik von Shanks in St. Helens; man entwickelte aber dort das Kohlensäuregas aus Kalkstein mit Salzsäure und benutzte das Schwefelwasserstoffgas gar nicht, was genügend beweist, daß es sich nicht um eine ökonomisch mögliche Ausführung der Sache handelte. Gerade das Eigenthümliche des Hunt'schen Verfahrens, die Behandlung des Schwefelnatriums in Stücken mit Kohlensäure, ist übrigens nicht wesentlich; daß auch eine Lösung von Schwefelnatrium durch Kohlensäure völlig und verhältnißmäßig leicht vom Schwefel befreit werden kann, habe ich in einer englischen Fabrik mit eigenen Augen gesehen; der dort bemerkte Uebelstand, daß jeder Sauerstoffgehalt der Kohlensäure sich durch die Bildung von Thiosulfat, somit also durch einen Verlust von Soda deutlich machte, muß bei Hunt's Verfahren ebenfalls eingetreten sein.

Weitere Patente über denselben Gegenstand, welche nichts erheblich Neues bringen, sind die von Verstraet und Olivier (Nr. 2275, 1862; man soll der Schwefelnatriumlösung Kalkmilch zusetzen, wodurch die Tendenz zur Bildung von Thiosulfat vermindert werde); Claus (Nr. 2616, 1869, wendet Gichtgase von Hohöfen an); Young (Nr. 2989, 1872, leitet das Gas in siedende Schwefel-

natriumlösung); Fletcher (Nr. 1786, 1873, will die durch Verbrennung des Schwefelwasserstoffs erzeugte schweflige Säure in dem Hargreaves'schen Verfahren für Sulfatfabrikation verwenden); Prache (1873, leitet, wie schon viele Andere vor ihm, den Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem Eisenhydroxyd suspendirt ist, welches nachher durch Aussetzen an die Luft regenerirt wird; auch könne man gleich die Kohlensäure in das Gemisch des Eisenhydroxyds mit dem Schwefelnatrium leiten). Wallace und Claus (Engl. Pat. Nr. 2842, 1877) zersetzen Schwefelalkalien durch die beim Sättigen von Ammoniakwasser der Gasanstalten mit Säuren entweichenden Gase (einem Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff). Dabei erhält man reines H_2S, welches zu schwefliger Säure verbrannt oder zur Fällung von As, Cu, Ag oder Pb verwendet wird. Auch einige andere Modificationen werden noch beschrieben, alle aber begründet auf Verwendung von Gaswasser, so daß diese, nicht die kohlensauren Alkalien, die Hauptsache bleibt.

H. B. Condy (Engl. Pat. Nr. 1536, 1877) wendet krystallisirtes Natriumsulfid mit 67 Proc. Wasser an, das in einem geschlossenen Raume auf durchlöchertem Boden mit Kohlensäuregas behandelt wird; es entsteht durch das Krystallwasser eine Lösung von kohlensaurem und doppeltkohlensaurem Natron; das Schwefelwasserstoffgas wird nach einer der bekannten Methoden absorbirt oder verbrannt.

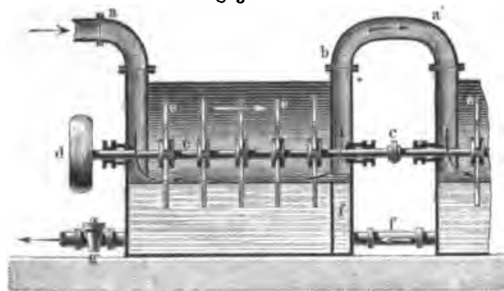
In Weldon's oben erwähnten Patenten (S. 206) wird die Behandlung des Schwefelnatriums in folgender Weise beschrieben.

Man kann das Schwefelnatrium in dem Cylinderofen selbst oder in einem besonderen Ofen mit gepulverter Kieselsäure oder Thonerde mischen und durch überhitzten Wasserdampf zersetzen, wobei das andere Ofenende mit einem Apparat zur Verbrennung oder Absorption des Schwefelwasserstoffs, nach Abkühlung und Condensation des Wassers, verbunden werden muß; es bleibt dabei Natriumsilicat resp. Aluminat zurück. (Dieser Theil scheint nicht ernstlich ausgeführt worden zu sein.) Man kann aber auch das Schwefelnatrium mit Kohlensäure behandeln und operirt dabei auf folgende Weise. Das Schwefelnatrium wird in luftdicht verschließbare, mit Kohle ausgefütterte Eisenkästen auslaufen gelassen und nach hinreichendem Erkalten unter Luftabschluß ausgelaugt. Man bringt die Lauge mindestens auf einen Gehalt von 12 Proc. Na_2S, besser bis zur Sättigung, wo sie dann 17 bis 20 Proc. Na_2S enthält. Die Lösung wird auf methodische Weise in einer Batterie von sechs geschlossenen Gefäßen mit Kohlensäure behandelt. Die Lauge füllt die Gefäße nur halb voll und durch ein mechanisches Rührwerk wird in der oberen Hälfte der Gefäße ein fortwährender Spreuregen unterhalten; auch gehen mehrere Scheidewände von der Decke bis beinahe auf die Flüssigkeitsoberfläche herab, um dem Gase einen längeren Weg anzuweisen. Durch ein passendes Röhren- und Hahnsystem kann man Gas in den oberen Theil jedes Gefäßes einleiten und durch alle anderen Gefäße nach einander durchleiten. Auf diese Weise kann man es erreichen, daß die Schwefelnatriumlauge in dem ersten Gefäße vollständig zersetzt wird, und dabei das Gas, welches aus dem sechsten Gefäße austritt, aus so gut wie reinem Schwefelwasserstoff (abgesehen vom Stickstoff) besteht. Wenn die Lauge des ersten Gefäßes hinreichend zersetzt ist,

läßt man sie ab, füllt frische Lauge ein und macht jetzt das zweite Gefäß zum ersten, das sechste zum fünften und das erste zum sechsten, mit Bezug auf den Gasstrom u. s. f. Statt dessen kann man auch das Gas immer in derselben Reihenfolge durch die Gefäße streichen lassen, läßt dagegen dann die Laugen, nach Vollendung der Zersetzung, in umgekehrter Richtung von einem Gefäß ins andere fließen. Dies geht jedoch nur an, wenn man die Zersetzung nicht so weit treibt, daß sich Bicarbonat in fester Form ausscheidet. Für gewöhnlich wird so operirt, daß man eine möglichst große Krystallausscheidung bekommt, und deshalb bei gewöhnlicher oder nur sehr wenig erhöhter Temperatur, sowohl der Lauge als der Kohlensäure, gearbeitet. Man kann auf diesem Wege bis 80 Proc. der Soda in Form eines Niederschlages von Bicarbonat erhalten; die Verunreinigungen bleiben alle in der Mutterlauge, welche mit einer kalt gesättigten Lösung von Bicarbonat abgewaschen wird, worauf man den Rückstand als Bicarbonat oder als Sodasalz in verkäuflichen Zustand bringt. Die Mutterlauge wird dann wieder zum Auflösen von Schwefelnatrium verwendet, so lange, bis sie zu unrein geworden ist. Es ist weit vortheilhafter, die Zersetzung nicht so weit zu treiben, bis alles Schwefelnatrium zersetzt ist, weil dies nur durch einen großen Ueberschuß an Kohlensäure angeht; die Schwefelnatrium haltige Mutterlauge kann ja eben zur Auflösung frischer Schmelze leicht Verwendung finden; man treibt also die Behandlung nur so weit, bis mindestens 50, oder höchstens 80 Proc. des Schwefelnatriums zersetzt worden sind. Wenn man die Behandlung mit Kohlensäure nicht in der Kälte, sondern in der Wärme vornimmt, so erhält man anstatt des Bicarbonats Sesquicarbonat, welches beim Erkalten der Lösung herauskrystallisirt. Wenn das Schwefelnatrium Polysulfide enthält, so muß man mit verdünnteren Laugen arbeiten, damit der Schwefel sich absetzen kann.

Die Construction der Absorptionsgefäße wird durch beistehenden Durchschnitt, Fig. 87, näher versinnlicht. *a a'* sind Eintrittsrohre für das Gas, bis beinahe an die Flüssigkeitsoberfläche reichend und unten ausgeschnitten; *b* Austrittsrohr; *c* die in Stopfbüchsen über der Flüssigkeit gehende Welle, angetrieben durch die Riemscheibe *d* und besetzt mit Rührschaufeln *e e*. *f* Verbindungsrohr für die Flüssigkeit; *g* Ablaßhahn für dieselbe.

Fig. 87.



Die Gefäße können aus mit hartem Pech überzogenem Eisen oder aus Hartholz bestehen, wenn man die Behandlung der Schwefelnatriumlösung in der Kälte vornehmen will; dagegen aus mit Blei überzogenem Eisen oder Steinplatten, wenn man in der Wärme arbeitet. Aehnlich wird die Rührwelle durch einen Ueberzug von Pech resp. Blei vor der Wirkung des Schwefelnatriums geschützt. Die Rührschaufeln bestehen am besten aus Hartholz.

Es bleibt noch übrig, das Schwefelwasserstoffgas zu berücksichtigen, welches sich bei der Behandlung des Schwefelnatriums mit überhitztem Dampf im Ofen selbst, oder bei der feiner Lösung mit Kohlensäure, bildet. Man soll dies mit Hülfe eines Verfahrens thun, welches Weldon schon 1871 (Nr. 2008) patentirt hat. Es beruht darauf, das Gas mit einem in Wasser suspendirten feinvertheilten Metalloxyde (am besten Eisenoxydhydrat) in Berührung zu bringen (vergl. auch Lunge's engl. Pat. Nr. 1108, 1866, weiter unten). Diese Behandlung soll man, nach Weldon's späteren Patenten, in einem ganz ähnlichen Apparate vornehmen, wie er zur Zersetzung des Schwefelnatriums mit Kohlensäure dient, so daß also das Gas in das erste von sechs Gefäßen oben eingeführt wird, in welchem das in Wasser suspendirte Metalloxyd durch ein Schaufelrad fortwährend herumgespritzt wird, und aus dem sechsten Gefäße ein von Schwefelwasserstoff ganz freies Gas entweicht. Wenn das Metalloxyd in dem ersten Gefäße ganz in Schwefelmetall oder in eine Mischung davon mit Schwefel verwandelt ist, so zieht man den Inhalt des Gefäßes ab, läßt denjenigen des zweiten Gefäßes in das erste, denjenigen des dritten in das zweite fließen und so fort, während das leer werdende sechste Gefäß mit frischer Mischung von Oxyd und Wasser beschickt wird. Die aus dem ersten Gefäße abgelassene, mit H_2S gesättigte Mischung wird in einem Oxydationsthurm, ganz ähnlich wie es bei dem Weldon'schen Braunsteinregenerationsprocesse geschieht, mit einem kräftigen Luftstrome behandelt; dadurch wird sie in eine Mischung von in Wasser suspendirtem Eisenoxydhydrat und Schwefel verwandelt, welche man direct von Neuem in den Absorptionsgefäßen verwenden kann; erst wenn sie sehr reich an Schwefel geworden ist, muß man sie für sich behalten und entweder durch Auflösen des Eisens in Salzsäure den Schwefel als solchen gewinnen, oder das Ganze eintrocknen und den Schwefel verbrennen.

Das Weldon'sche Verfahren ist von einer dazu gegründeten Gesellschaft in größerem Maßstabe ausgeführt, aber trotz aller Anstrengungen einstweilen als unausführbar aufgegeben worden. Der Grund davon soll der gewesen sein, daß das reine, von Polysulfureten, Thiosulfat und Aetznatron freie Schwefelnatrium, wie man es in Weldon's Ofen erhielt, sich als völlig unschmelzbar zeigte und nicht aus dem Ofen zu entfernen war. Wenn man wiederum etwas Luft zuließ, um ein wenig von jenen Körpern zu bilden und dadurch die Masse schmelzbar zu machen, so verbrannten die Kohlenziegel, mit welchen der Ofen ausgefüttert war, sehr schnell und verursachten unaufhörliche Reparaturen. Wie wir aber oben gesehen haben, kann die eigentliche Schwierigkeit dieses Verfahrens kaum in der Darstellung des Schwefelnatriums gesucht werden.

J. B. Thompson (Engl. Pat. Nr. 10900, 1887) beschreibt dasselbe Verfahren wie Weldon, nur mit etwas verschiedenem Apparate für Einwirkung der Kohlensäure, nämlich einem langen Kessel mit horizontaler Welle, auf der Platten schraubenförmig angeordnet sind, welche zur Hälfte in die Flüssigkeit tauchen und Gas in innige Berührung damit bringen.

A. M. und J. F. Chance (Engl. Pat. Nr. 1495, 1888) wollen dasselbe Princip, wie bei dem Chance-Verfahren der Schwefelregeneration aus Sodarückstand (Bd. II, S. 752) anwenden, also einen Theil des Stickstoffs in die

Luft gehen lassen, um dadurch concentrirteres Schwefelwasserstoffgas zu erhalten.

Wallis (Engl. Pat. Nr. 15367, 1888) patentirt das bekannte Verfahren der Behandlung mit Kohlensäure für dasjenige Schwefelnatrium, welches in Bleihütten als Schlacke gewonnen wird.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 19023, 1888) beschreiben einen Apparat mit neun Abtheilungen, in dem die Schwefelnatriumlösung mit Kohlensäure systematisch behandelt werden soll, ganz nach dem oben in Chance's Patent beschriebenen Principe.

Mathieson und Hawliczek (Deutsch. Pat. Nr. 41985) wenden das schon Bd. II, S. 528 erwähnte Verfahren zur Ausfällung von Soda als Bicarbonat, das dort nur in Verbindung mit Leblanc-Rohlauge erwähnt ist, auch auf Schwefelnatrium an (vergl. Mathieson's Darstellungsmethode desselben, S. 210). Sie lösen das rohe Schwefelnatrium in Kochsalzlösung von 16 bis 19 Proc. Salzgehalt auf und leiten in hohen cylindrischen, zur Gasvertheilung mit gelochten Platten versehenen Gefäßen Kohlensäure hindurch. Zunächst fallen die Verunreinigungen: Thonerde, Kieselsäure und Eisenoxyd aus, die man durch Filtration entfernt; hierauf wird das Bicarbonat selbst bei 26 bis 30^0 ausgefällt und von der Mutterlauge durch Ausschleudern u. dergl. getrennt. Es ist rein genug, um als solches verkauft zu werden, kann aber natürlich auch zu Soda calcinirt werden. — Genau dasselbe Verfahren wird später von Gossage und Williamson für das nach ihrer speciellen Methode dargestellte Schwefelnatrium patentirt (Engl. Pat. Nr. 22523 und 23616 von 1892; vergl. S. 210).

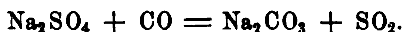
Zersetzung von Schwefelnatrium in denselben Gefäßen, in denen es dargestellt worden ist.

Laming (Engl. Pat. vom 31. Mai 1861, nur vorläufig geschützt) mischt Sulfat mit Kohle, glüht das Gemisch in einem Ofen und läßt einen Strom von Wasserdampf und Luft durchgehen (die augenscheinlich mit der überschüssigen Kohle Kohlensäure bilden werden), so lange noch H_2S entweicht, worauf man aus dem festen Rückstande das Alkalicarbonat durch Auslaugen gewinnt.

Vogt und Figge (Deutsch. Pat. Nr. 31675) mischen Alkalisulfat mit Thon, Magnesia, Kalk oder Kieselsäure und verwandeln das Gemisch durch Rösten in eine lockere, bei Rothgluth noch nicht schmelzende Masse; diese wird in kleine Stücke zerbrochen und in senkrechten eisernen Retorten einem von oben eingeleiteten Strome von Kohlenoxyd ausgesetzt, wodurch das Sulfat in Sulfid umgewandelt wird (vergl. die schon früher in meinem Laboratorium angestellten Versuche, Bd. II, S. 20, wonach diese Reduction allerdings durch CO vollständig ausgeführt werden kann). Die hierbei entweichende Kohlensäure wird benutzt, um das Sulfid in Carbonat umzuwandeln, indem mittelst eines Injectors Kohlensäure und Wasser von unten durch die Retorte getrieben werden, bis aller Schwefel als H_2S ausgetrieben ist.

Kayser, Young und Williams (Deutsch. Pat. Nr. 36386; Amer. Pat. Nr. 320256; Engl. Pat. Nr. 7355, 1885) glaubten die Entdeckung zu

machen, daß Natriumsulfat, bei dunkler Rothgluth einem Gemisch von gleichen Molecülen Kohlenoxyd und Kohlensäure ausgesetzt, sich in Natriumcarbonat umsetze, während Schwefeldioxyd entweiche, das man zur Darstellung von Natriumsulfat nach dem Hargreaves-Verfahren (Bd. II, S. 203) benutzen solle. Man hätte also in den gleichen Cylindern erst Kochsalz in Sulfat und dieses dann in Carbonat umwandeln können, ohne schließlich dazu etwas anderes als CO und CO_2 zu verwenden. Die Hauptreaction wäre also zu formuliren gewesen:



$$Na_2SO_4 + CO = Na_2CO_3 + SO_2.$$

Die Kohlensäure würde danach gar keinen Theil an der Reaction nehmen und sollte nur die Bildung von Schwefelnatrium vermeiden.

Watson Smith und Hart (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 643) haben dieses Verfahren im Laboratorium untersucht, aber mit höchst ungünstigen Ergebnissen. Bei dunkler Rothgluth tritt selbst in Gegenwart von Feuchtigkeit gar keine Reaction ein. Bei heller Rothgluth und in Gegenwart von Feuchtigkeit reducirt CO das Sulfat zu Sulfit und Sulfid. Schwefeldioxyd entwich überhaupt nie, nur Schwefelwasserstoff; jedenfalls ging also die Reaction nur bis zur Bildung von Na_2S, aber auch dies ganz unvollständig, und Natriumcarbonat fand sich nie vor. Wenn man den Wasserdampf fortließ, und dem CO noch CO_2 in kleinem Ueberschusse über das Molecularverhältniß beimengte, so fand überhaupt keine Reduction des Sulfats statt.

Unter anderen Versuchsbedingungen muß man doch erheblich bessere Resultate als die eben erwähnten bekommen, denn die chemische Fabrik zu Hautmont in Frankreich hat sich nicht davon abschrecken lassen, das Verfahren ganz im großen Maßstabe einige Jahre lang auszuprobiren, worüber ich in meinem Berichte von der Pariser Ausstellung (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 601) Näheres mittheilen konnte. Man begegnete erheblichen mechanischen Schwierigkeiten durch Zerfallen der Kuchen und in Bezug auf die Innehaltung der richtigen Temperatur; die Reaction beginnt erst bei 550°, kann aber wegen Erweichung des Schwefelnatriums nicht über 650° geführt werden. Bei sehr langsamem Gange, nämlich einer Umwandlungszeit von 10 bis 12 Tagen (für Cylinder von 1,5 m Durchmesser und 2 m Höhe, mit Füllung von 2000 kg Sulfat in Gestalt der Hargreaves'schen Kuchen) bekam man noch die besten Resultate, und zwar ein Product von folgender Zusammensetzung: 96,2 Proc. Na_2CO_3, 1,7 Proc. Na_2SO_4, 0,2 Proc. Na_2S, 0,1 NaCl, 1,8 Unlösliches. Eine Verwendung des Schwefligsäuregases führte man dort praktisch nicht durch. — Ich habe a. a. O. darauf hingewiesen, daß obige Analyse sicher nur die eines ausgesuchten Stückes, nicht eines Durchschnittsmusters der regelmäßigen Arbeit war, und daß die große Verdünnung des Schwefeldioxyds mit Kohlensäure und Stickstoff seine Verwerthung in der Schwefelsäurefabrikation (oder im Hargreaves-Verfahren) ganz hoffnungslos erscheinen läßt.

Claus (Engl. Pat. Nr. 4922, 1886) füllt einen Hargreaves-Apparat mit einem Gemenge von Salz und Koksklein und bewirkt die Umwandlung in Sulfat in gewöhnlicher Weise (oder durch Verbrennung von H_2S aus seinem Sodarückstandsverfahren, Bd. II, S. 750). Man bringt dann das resultirende

Gemenge von Na_2SO_4 und Koks durch Erhitzung der Cylinder auf höhere Temperatur und leitet erhitztes Wassergas, also ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd, ein, wodurch das Natriumsulfat zu Sulfid reducirt wird. Hierauf leitet man ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserdampf (erhalten durch die Wirkung des Wassergases auf das Sulfat) ein; der entweichende H_2S wird verbrannt und das Product wie oben benutzt; der Rückstand wird durch Auslaugen in eine Lösung von Soda und Koks getrennt, den man wieder mit Salz mengt u. s. f.

Durchaus ähnlich dem Verfahren von Claus ist dasjenige von G. E. Davis (Engl. Pat. Nr. 11846, 1887). Auch er wendet Wassergas zur Reduction des in einem Hargreaves-Apparate (übrigens ohne Beimischung von Koks) erhaltenen Sulfats an, behauptet aber, daß dabei nur der Wasserstoff reducirend wirke und das Kohlenoxyd mit dem überschüssigen Wasserstoff und dem gebildeten Wasserdampf unverändert entweiche; man soll diese Gase über erhitzte Flächen leiten, wobei eine Umsetzung in Kohlensäure und Wasserstoff erreicht werde. Die Kohlensäure wird dann zur Zersetzung des Schwefelnatriums verwendet.

Es ist übrigens zu bemerken, daß A. E. Fletcher schon lange vor allen den obigen (Engl. Pat. Nr. 1786, 1873; nur vorläufiger Schutz!) ein Patent genommen hatte, das die folgenden wohl ungiltig gemacht haben würde, nämlich Umwandlung von Alkalichlorid durch SO_2, Wasserdampf und Luft in Sulfat, Behandlung desselben gleich in denselben Behältern mit reducirenden Gasen, und Umwandlung der so entstehenden Sulfide in Carbonat durch CO_2.

Aus Natriumsulfat und Calciumsulfhydrat.

Wir erwähnen hier den schon Bd. II, S. 751, bei Gelegenheit der Verwerthung vom Leblanc-Sodarückstand kurz beschriebenen Proceß von Haddock und Leith, Engl. Pat. Nr. 11296 und 15648, 1890, namentlich auf Grund eines Vortrages von Leith im Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 214. Er besteht in einer Verbindung des Leblanc-Verfahrens mit einem neuen, welches den Calciumsulfidrückstand des ersteren dadurch verwerthet, daß er zunächst, mit Wasser aufgeschwemmt, durch Schwefelwasserstoff in lösliches Calciumsulfhydrat, $Ca(SH)_2$, umgewandelt wird. Die Lösung des letzteren wird dann mit einer starken Lösung von Natriumsulfat versetzt, wodurch eine Umsetzung in Gyps (als Niederschlag) und Natriumsulfhydrat (in Lösung) entsteht. Das letztere wird nun durch Einleiten von Kohlensäure in Bicarbonat verwandelt und von dem entweichenden Schwefelwasserstoff die eine Hälfte für die Behandlung von neuem Leblanc-Rückstand benutzt, während die andere Hälfte zu den bekannten, in Bd. II, S. 767 ff. beschriebenen Verwendungen des H_2S disponibel bleibt. Man verarbeitet also von einer gegebenen Menge Sulfat immer die eine Hälfte nach dem Leblanc-Verfahren, und die andere Hälfte mit Hülfe des bei letzterem erhaltenen CaS nach dem neuen Verfahren; der Schwefel wird zur Hälfte als Gyps (Perlweiß, pearl hardening), zur Hälfte als disponibler H_2S abgeschieden. Auf die Verwerthung des Perlweiß als Füllstoff in der Papier- und Textilindustrie wird dabei großer Werth gelegt.

Man soll das Sulfat in den Waschwässern des Verfahrens auflösen, unter Zusatz der Bicarbonat-Mutterlauge, wodurch die freie Säure gesättigt und Eisen, Kalk und Magnesia ausgefällt werden. Die geklärte Lösung wird mit einer ebenfalls geklärten Lösung von Calciumsulfhydrat in Mischgefäßen zusammengebracht und auf Filter gebracht, welche den Gyps zurückhalten; die ablaufende Lösung von NaHS wird durch Zusatz von etwas Bicarbonatlauge von noch gelöstem Gyps befreit und nach der Filtration in Vacuumpfannen concentrirt, bis sie 26,2 Proc. NaHS = 14,5 Proc. Na_2O enthält. Sie wird nun in Solvay-Thürmen oder ähnlichen Apparaten mit Kohlensäure, die jedenfalls frei von Sauerstoff sein muß, so lange behandelt, bis die Alkalinität auf 3,4 Proc. Na_2O oder darunter sinkt. Das sich niederschlagende Natriumbicarbonat wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet oder aber calcinirt, wobei die entweichende Kohlensäure wieder verwerthet wird. Der bei der Umsetzung entstehende Schwefelwasserstoff wird, wie erwähnt, zum Theil in den Proceß zurückgebracht, zum Theil für sich verwerthet. Die Bicarbonat-Mutterlaugen werden nochmals mit CO_2 behandelt, um noch mehr Bicarbonat niederzuschlagen, und die neuen Mutterlaugen zur Auflösung von frischem Sulfat verwendet.

Die Umwandlung des Leblanc-Rückstandes erfolgt durch 30procentige H_2S in den „Carbonatoren" in einer Batterie von vier aufrechten Cylindern mit halbkugeligen Enden, genau wie im Claus-Chance-Verfahren (Bd. II, S. 755), und dauert vier bis fünf Stunden. Bei einer 50 Tonnen haltenden Batterie kann man dieses Quantum alle 24 Stunden durchsetzen. Etwa 1 Proc. Schwefel (= 8 Proc. des Gesammtschwefels) bleibt ungelöst zurück, davon $^1/_2$ bis $^3/_4$ als Schwefeleisen, also ein stets unvermeidlicher Verlust. Selbst mit 15procentigem H_2S-Gas soll man schon Lösungen mit 14 Proc. löslichem Schwefel erhalten, und bei stärkerem H_2S auf 18 Proc. löslichen Schwefel kommen.

In dem Vortrage von Leith sind dann noch Calculationen gegeben, wonach bei der Fabrikation einer Tonne 58grädiger Soda (= 99 Proc. Na_2CO_3) ein Profit von 6 Pfd. Strl. 5 Sh. bleiben soll, unter Anrechnung des gefällten Gypses = 3 Pfd. Strl. 4 Sh. zu 2 Pfd. Strl. die Tonne (Marktpreis zur Zeit 3 Pfd. Strl. 5 Sh.) und des wiedergewonnenen Schwefels 2c. Viele Vortheile des Verfahrens werden hervorgehoben, namentlich, daß das NaHS auf nassem Wege erzeugt wird, daß man kein Ammoniak braucht, also nicht nur keines verliert, sondern auch das Bicarbonat nicht davon zu befreien braucht, daß man keine Abfälle hat u. s. w.

In der Discussion über den Vortrag (a. a. O., S. 219 ff.) wurden allerdings die dafür in Anspruch genommenen Vortheile lebhaft bestritten, namentlich die Verwerthbarkeit so großer Mengen von gefälltem Gyps, die Reinheit des letzteren u. s. w. Hurter bestreitet fast alle Zahlenangaben von Leith, sowie die Möglichkeit, mit dem Verfahren so reine Soda zu machen, wie es angenommen ist.

Dem Verfahren von Haddock und Leith lassen sich theoretisch große Vortheile nicht absprechen, aber einerseits werden die Reactionen nicht so glatt abgehen, wie angenommen ist; andererseits soll der Gewinn wesentlich in der Verwerthung von Nebenproducten bestehen, die immer recht zweifelhaft bleibt.

Er scheint trotz des von den Erfindern herausgerechneten enormen Gewinnes nicht im Großen durchgeführt worden zu sein.

Zersetzung des Schwefelnatriums auf anderem Wege als durch gasförmige Kohlensäure.

Durch Essigsäure. Schwefelnatrium, durch Glühen von Sulfat mit Kohle erhalten, wird nach Duhamel und Marggraf in Acetat, und dieses durch Trocknen und Glühen in kohlensaures Salz verwandelt. Hat selbstverständlich nur historisches Interesse.

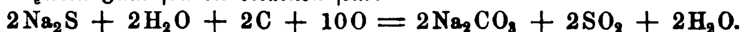
Mit Wasserdampf (überhitztem) will Gossage (Engl. Pat. Nr. 1176, 1870) das Schwefelnatrium in $NaOH$ und H_2S zersetzen. Dieses Patent gelangte nur bis zum vorläufigen Schutze.

Durch doppelt-kohlensaures Natron. Wilson patentirte in England 1840 (Nr. 8399) die Umsetzung des Schwefelnatriums durch diesen Körper zu Soda und Schwefelwasserstoff: $Na_2S + 2NaHCO_3 = 2Na_2CO_3 + H_2S$. Man soll eine Lösung von 48 Thln. Schwefelnatrium mit 85 Thln. trockenem Natriumbicarbonat kochen, den Schwefelwasserstoff in einem Gasometer sammeln, verbrennen und in Bleikammern in Schwefelsäure verwandeln. 1853 (Nr. 321) erhielt Werdshagen ein Patent auf dasselbe Verfahren; er will aus dem entweichenden Schwefelwasserstoff durch Zusammenbringen mit schwefliger Säure und Wasserdampf Schwefel darstellen. Böhringer und Clemm patentirten ebenfalls 1853 (Nr. 945) ganz dasselbe Verfahren, auch mit der Alternative der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure. Auch Wilson und ebenso Gossage schließen dieses Verfahren in ihren Patenten von 1858 (s. oben) mit ein.

Wir haben Bd. II, S. 526 ff. gesehen, daß alle diese Verfahren auf einer ganz irrigen Annahme beruhen. Die Reaction zwischen Schwefelnatrium und Natriumbicarbonat verläuft nur ganz unvollständig und kann unmöglich in der erwähnten Weise ausgenutzt werden. Man muß jedenfalls einen großen Ueberschuß von Kohlensäure dabei anwenden, was die Verwerthbarkeit des H_2S in Frage stellt.

Tessié du Motay (Engl. Pat. Nr. 1746, 1870) will Schwefelnatrium durch Glühen mit Aetznatron oder Aetzkalk zersetzen.

Durch Kohle will Pedder (Engl. Pat. Nr. 2373, 1894) Schwefelnatrium wie folgt zersetzen. 55 Thle. Sulfat werden mit 48 Thln. Kohle geglüht, der Rückstand mit mehr Kohle und Wasser zerrieben und in einem rotirenden Ofen so behandelt, daß der Schwefel „entweder verflüchtigt oder oxydirt“ wird. Im letzteren Falle soll die Reaction sein:



$$2Na_2S + 2H_2O + 2C + 10O = 2Na_2CO_3 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Durch Ammoniumcarbonat. Laming (Engl. Pat. Nr. 2607, 1859) schlägt vor, Schwefelnatrium mit concentrirtem Gaswasser (d. i. wesentlich Ammoniumcarbonat und Ammoniumsulfhydrat) zu befeuchten und in einer Retorte bei 150° bis zur Trockne zu erhitzen; Ammoniumsulfhydrat verflüchtigt sich, und aus dem Rückstande in der Retorte wird Natriumcarbonat ausgezogen. Das

Ammoniumsulfhydrat wird durch eine poröse Masse geleitet, welche Eisenoxyd enthält, wobei es seinen Schwefelwasserstoff abgiebt, und reines Ammoniak entweicht, das durch Behandlung mit Kohlensäuregas in das Ammoniumcarbonat zurückverwandelt wird. Eine Menge von anderen in demselben Patente enthaltenen Vorschlägen sind nur unwesentliche Modificationen dieses Princips.

Durch Magnesiumcarbonat ꝛc. Nach Clemm (Franz. Pat. vom 6. Oct. 1863; Wagner's Jahresb. 1864, S. 257) kann man Schwefelnatrium in Soda überführen, wenn man seine Lösung in wenig Wasser mit neutralem Magnesiumcarbonat mengt und das Gemenge bis auf 300° erhitzt. Oder man zersetzt Kochsalz (1 Aeq.) mit Kieserit (2 Aeq.), wodurch ein Doppelsalz von $Na_2SO_4 + MgSO_4$ entsteht, gemengt mit $MgCl_2$; dieses wird zur Trockne verdampft, geglüht, bis das (wasserhaltige) $MgCl_2$ in MgO und HCl zerfallen ist, zu dem rückständigen Gemenge von Doppelsalz und Magnesia 25 bis 30 Proc. Kohle gesetzt und die Masse auf einem Herde aus Magnesit erhitzt. Dabei entweicht SO_2, welche man auf Schwefelsäure verarbeitet. Die poröse Schmelze muß in verschlossenen Gefäßen erkalten; sie enthält Schwefelnatrium, Magnesia, Soda und überschüssige Kohle. Sie wird mit Kohlensäure behandelt, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, und zuletzt zur Entfernung alles Schwefels auf 300° erhitzt.

Durch Spatheisenstein. Habich (Polyt. Journ. **140**, 370; Wagner's Jahresb. 1856, S. 68) schlägt dieses Mineral, zunächst zur Entschwefelung gewöhnlicher Sodalaugen, dann auch als Grundlage der Sodafabrikation vor. Es kann aber nach übereinstimmenden Erfahrungen aller Praktiker weder das Eine noch das Andere leisten, weil es viel zu träge und unvollständig wirkt. Uebrigens war diese Sache schon früher (Nr. 74, 1853) in England von Cottrill patentirt worden. De la Sonchère hat sie 1878 noch einmal in Frankreich patentirt; er filtrirt die Schwefelnatriumlösung durch drei Behälter, welche mit Spatheisenstein, einem nach ihm bis jetzt fast werthlosen [!] Materiale, in Körnern von etwa 2 mm Durchmesser, gefüllt ist; aus dem dritten Behälter trete die Lösung, gänzlich in Natriumcarbonat verwandelt, aus, und das Mineral bleibe in Schwefeleisen verwandelt zurück.

Durch Thonerde. Nach Wagner (sein Jahresb. 1865, S. 332) soll man zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs aus dem Schwefelnatrium statt der schwachen Kohlensäure die viel stärker wirkende Thonerde (aus Bauxit oder Kryolith) anwenden, welche mit dessen Lösung gekocht wird. Der entweichende Schwefelwasserstoff soll durch Laming'sche Masse oder Eisenchlorid absorbirt, das Natriumaluminat durch Kohlensäure in Soda und Thonerdehydrat übergeführt werden. Dieser Vorschlag scheint nie irgend welcher praktischen Prüfung unterzogen worden zu sein; er würde ebenfalls, wenn überhaupt die Thonerde in dieser Beziehung leicht und einfach wirkt, ein reines Schwefelwasserstoffgas liefern; aber sonst scheint er keine Vorzüge darzubieten. Eine Modification desselben ist das Verfahren von Siermann (Deutsch. Pat. Nr. 3280, 1878; Chem. Industrie 1878, S. 399). Man soll das Schwefelnatrium in einer Kugelmühle mit Thonerde zusammenmahlen, aber etwas weniger von letzterer nehmen, als zur Bildung von Aluminat nöthig ist, so daß etwas Schwefelmetall im Ueberschuß bleibt. Die Mischung wird in eisernen Muffelöfen, welche ganz vom Feuer um-

geben sind, zum starken Glühen erhitzt und darauf durch theilweises bis gänzliches Wegnehmen der Einsatzthür und durch Umkrählen der Masse die Verbrennung des (jedenfalls als H_2S entweichenden) Schwefels bewirkt. Die Gase werden durch aus einer Anzahl von abwechselnd beschickten Muffelöfen gleichzeitig in einen gemeinschaftlichen Sammelraum geleitet, aus welchem sie in ein Bleikammersystem gehen. Die rückständige Masse von Natriumaluminat wird in eisernen Behältern mit Wasser behandelt, und durch die vom Ungelösten abgezogene Lösung mittelst eines Dampfstrahles Kohlensäure geleitet, am besten die Feuerungsgase der (für diesen Zweck mit Koks beschickten) Muffelfeuerung. Das gefällte Thonerdehydrat wird getrocknet und zur Zersetzung neuer Mengen von Schwefelalkalien verwendet; die Lösung von Natriumcarbonat wird in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet. [Dieses Verfahren ist keineswegs ein billiges zu nennen, und die eisernen Gefäße dürften den Schwefelalkalien nicht lange Widerstand leisten.]

Aus Schwefelnatrium (in Lösung) und Eisenoxyd oder Manganoxyd. Arrott patentirte für England 1859 (Nr. 1370) folgendes Verfahren: Eisenoxyd oder Manganoxyd wird mit ätzender Natronlauge verdampft und erhitzt, bis die Masse eine olivengrüne Farbe angenommen hat; wenn man mit Wasser behandelt, geht wieder Aetznatron in Lösung und die Metalloxyde bleiben in einem solchen Zustande zurück, daß sie den Schwefel aus einer Lösung von Schwefelnatrium zu entfernen vermögen; diese wird denn auch zugesetzt, so lange noch eine Einwirkung geschieht, wodurch Aetznatron und Schwefelmetall entstehen. Auch kann man die Oxyde, Aetznatron und Schwefelnatrium, gleich zusammenbringen. Das Metalloxyd muß stets dem Schwefelnatrium an Gewicht mindestens gleichkommen. Die kaustische Soda wird durch zwei- bis dreistündiges Glühen von Soda mit Eisen- oder Manganoxyd und Auslaugen erhalten. Gossage (Nr. 2612, 1859) mischt Schwefelnatriumlösung mit Eisenoxyd und preßt zugleich einen Strom Kohlensäure durch die Mischung, oder er wendet Natriumbicarbonat oder Sesquicarbonat in Gegenwart von Eisenoxyd an, wobei Schwefeleisen entsteht, welches entweder getrocknet und für die Erzeugung von Schwefelsäure verbrannt, oder mit Kochsalz bei Luftzutritt für die Erzeugung von Sulfat geröstet wird.

Nach Wilson (Nr. 7879, 1838) soll man Schwefelnatriumlösung mit Eisenoxydulhydrat behandeln, unter gleichzeitiger Einwirkung von Dampf. Das Eisenoxydulhydrat wird erhalten durch Fällen von Eisenchlorür mit Kalkmilch, und das Eisenchlorür durch Kochen von Eisenvitriollösung mit Kochsalz, wobei wasserfreies Glaubersalz niederfällt. Der Eisenvitriol wird regenerirt, indem man das Schwefeleisen mit Schwefelsäure behandelt, den Schwefelwasserstoff verbrennt und in Schwefelsäure überführt [!].

Das Schwefelnatrium-Eisenoxyd-Verfahren trat nach längerer Mißachtung wieder in den Vordergrund durch die Bemühungen von Ellershausen (Engl. Pat. Nr. 1015, 9112, 16676 und 17815, alle von 1890; Deutsch. Pat. Nr. 58399). Ich beschreibe es nach meinen persönlichen Beobachtungen in seiner Fabrik und meinen Analysen der Producte. Seine Verbesserungen beginnen schon bei der Erzeugung des Schwefelnatriums, worüber bereits S. 209 gesprochen worden ist. Das Schwefelnatrium wird in beliebigen Apparaten erst mit schwacher

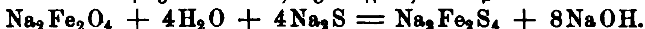
Lauge von früher, dann mit Wasser ausgelaugt, wobei die Temperatur durch die chemische Reaction von selbst steigt und etwa auf 40° gehalten wird. Man hört mit dem Auslaugen auf, wenn die Farbe der Lauge gelb wird, was angeblich anzeigt, daß nun das leichter lösliche Monosulfid erschöpft ist und das (übrigens meist erst während des Auslaugens entstehende) Polysulfid in Lösung geht. Die Stärke der Lauge soll nicht über 1,18 specif. Gew. gehen. Eine von mir analysirte Probe derselben zeigte kein Polysulfid, aber 3 g Schwefel im Liter als Thiosulfat, 0,77 g als Sulfat und 71 g als Na_2S; zusammen entspricht dies 144 g Na_2O, wozu noch 8,75 g als Carbonat und 2,4 als Chlorid kam. Bei Analysen anderer Proben (von Netto) zeigten sich 14 bis 20 Proc. Na_2O als Sulfid, 0,3 bis 1,3 als Thiosulfat, 0,3 bis 2,5 Proc. als Sulfat, 1,0 bis 3,4 Proc. als Carbonat, alles ausgedrückt in Grammen pro 100 ccm.

Der Auslaugerückstand beträgt etwa 10 Proc. vom Gewichte des Rohsulfids und enthält (getrocknet) 60 bis 70 Proc. Koks, mit etwa 4 Proc. Schwefel (wovon 3 Proc. noch nicht voll oxydirt) und über 15 Proc. Na_2O, meist in unlöslichem Zustande. Er könnte wohl mehrmals als Reductionsmaterial in den Proceß zurückkehren, bis die Aschenbestandtheile des Koks sich darin zu sehr anhäufen. Auf die Halde geworfen, erhitzt er sich unter dem Einflusse der Luft, ohne jedoch stinkende Gase (H_2S) auszugeben, und giebt nach genügender Verwitterung beim Auslaugen eine gute Ausbeute von verkäuflichem Natriumthiosulfat („Antichlor"), wovon er durchschnittlich 12 Proc., mit 2 Proc. Na_2SO_4, enthält. Der nach dem Verwittern ausgelaugte Rückstand enthält noch 7 Proc. unlösliches Na_2O und ist völlig unschädlich.

Die Hauptneuerung in Ellershausen's Verfahren besteht nun darin, daß er das Schwefelnatrium nicht mit dem nur träge wirkenden Eisensesquioxyd, sondern mit dem durch Erhitzen von Soda mit Eisenoxyd unter Entweichen von Kohlensäure entstehenden Natriumferrit, Na_2O, Fe_2O_3, zusammenbringt, wobei die Reaction schnell und glatt von Statten geht. Das Natriumferrit wird erhalten durch Erhitzen von Eisenoxyd aus der Kupferextraction aus Schwefelkiesabbränden („purple ore", Bd. I, S. 742) mit Soda in irgend einer billigen Form, wobei man übrigens viel weniger anwendet, als obiger Formel entspricht, nämlich nur so viel, daß auf 100 Thle. des rohen Eisenoxyds 25 Thle. Na_2O = etwa 40 Thle. gute Soda kommen. Die Erhitzung geschieht in einem gewöhnlichen Calcinirofen, der ziemlich heiß geht und in 24 Stunden 1500 kg Kohlen braucht. Man macht in dieser Zeit acht Operationen mit je 500 kg Eisenoxyd und der entsprechenden Menge Soda (je nach der Stärke derselben). Das Product enthält etwa 70 Proc. Fe_2O_3 und 15 bis 20 Proc. Na_2O, neben etwa 5 Proc. Na_2CO_3 und 5 Proc. Na_2SO_4 (Na_2O, Fe_2O_3 würde auf 70 Fe_2O_3 allerdings 27 Na_2O erfordern).

Bekanntlich läßt sich das Natriumferrit durch heißes Wasser in Eisenoxyd und Aetznatron spalten. Im Ellershausen-Verfahren wird es aber sofort im körnigen Zustande ganz heiß, wie es aus dem Ofen kommt (dies ist wichtig), mit Schwefelnatrium in methodische Berührung gebracht, indem man die Schwefelnatriumlösung erst durch schon theilweise gebrauchtes und dann durch frisches Natriumferrit durchfiltriren läßt, wobei sie fast vollständig in Aetznatron um-

gewandelt wird. Die Reaction ist aber hierbei eine etwas complicirte, indem ein Ferronatriumsulfid entsteht, dem Ellershausen die Formel $Fe_2Na_2S_4$ giebt, wonach die Reaction folgender Gleichung entsprechen müßte:



$$Na_2Fe_2O_4 + 4H_2O + 4Na_2S = Na_2Fe_2S_4 + 8NaOH.$$

Vermuthlich entsteht nicht nur eine, sondern mehrere Schwefeleisennatriumverbindungen, die aber jedenfalls alle unlöslich sind und somit kein Eisen in die Lauge führen, während bekanntlich z. B. beim Leblanc-Verfahren im Sodaofen lösliche Schwefeleisennatriumverbindungen entstehen (Bd. II, S. 518).

Die Unlöslichkeit der gebildeten Schwefeleisennatriumverbindungen tritt jedoch auch hier nur ein, wenn die Laugen nicht zu stark (nicht über 1,18 specif. Gew.) sind; sonst kommt dennoch Eisen in die Laugen. Ebenso geschieht dies bei Luftzutritt, und es macht sich durch Braunfärben der Laugen kenntlich.

Die Filtration der Laugen findet durch auf Koks ruhende Natriumferritschichten von 0,5 bis 1 m Dicke statt. Die erschöpfte Reactionsmasse zeigte 10 Proc. Na_2S, 37 Proc. Fe_2S_3, 19 Proc. Fe_2O_3, 28 Proc. H_2O ꝛc. Die Behandlung dieses „erschöpften Ferrits" wird später besprochen werden.

Die ablaufende Aetznatronlauge zeigt eine größere Concentration als man erwarten sollte, nämlich 1,275 specif. Gew., vielleicht weil die sich bildenden neuen unlöslichen Verbindungen Wasser unter Bildung von Hydraten zurückhalten. Die Analysen der Lauge zeigen 11 bis 30 Proc. $NaOH$, 4 bis 10 Proc. Na_2CO_3, 4 bis 6 Proc. Na_2SO_4 nach Oxydation allen Schwefels; unverändertes Sulfid ist nur sehr wenig vorhanden. Die Lauge ist concentrirt genug, um sofort in einen Aetznatron-Schmelzkessel (Bd. II, S. 679) zu kommen, wo sie auf das specif. Gew. 1,55 gebracht, 12 Stunden geklärt und dann in einem zweiten Kessel fertig gemacht wird. Die erste Concentration dauert zwei Tage, die zweite eine Woche. Auf jeden Kessel von 14 Tonnen Inhalt werden 250 kg Natronsalpeter zugesetzt, wenn das specifische Gewicht der Lauge bei 1,45 angekommen ist. Aus einem Kessel bekommt man immer 13 Tonnen bestes, weißes Aetznatron und eine Tonne Bodensatz von grauer Farbe, verwerthbar als zweite Qualität.

Eine Schwierigkeit in dem Ellershausen-Verfahren bildet das „erschöpfte Ferrit". Nach Ellershausen's Patente Nr. 16676, 1890, sollte man es entweder durch Rösten in Eisenoxyd, Natriumsulfat und schweflige Säure zerlegen, oder verwittern lassen, um dann Natriumthiosulfat auszulaugen und Schwefeleisen zu gewinnen, das man durch Rösten verwerthet. Beides sind augenscheinlich praktisch unbrauchbare Verfahren, theils wegen der schlechten Verwerthung des Natrons, theils wegen der Unmöglichkeit, so verdünntes Schwefligsäuregas, wie es hier entstehen muß, in vortheilhafter Weise zu behandeln.

Gegenüber dem Leblanc-Proceß hätte der Ellershausen-Proceß verschiedene Vortheile. Er liefert direct aus dem Schwefelnatrium eine ziemlich concentrirte Lösung von Aetznatron, ohne Verwendung von kohlensaurem Kalk zum Schmelzen oder von Aetzkalk zum Kaustificiren; der Uebelstand eines der Gesundheit schädlichen Rückstandes fällt auch weg. Ein großer Uebelstand blieb aber immer die Zurückhaltung sämmtlichen Schwefels und eines vollen Fünftels des Natrons (praktisch natürlich mehr) in der Form von „erschöpftem Ferrit". Nach einem späteren Patente (Engl. Pat. Nr. 20012, 1890) will Ellershausen

dieses durch Kohlensäure zersetzen, entweder im nassen Zustande, wobei H_2S entweicht, oder im trockenen Zustande in einem Muffelofen, wobei SO_2 entweicht; die rückständige Mischung von Natriumcarbonat und Eisenoxyd sollte dann durch Rösten wieder in Natriumferrit umgewandelt werden. Von diesen beiden Alternativen ist die zweite an sich unmöglich, da hierbei nicht Natriumcarbonat, sondern hauptsächlich Sulfat entstehen und die schweflige Säure durchaus nicht zu verwerthen sein wird; aber auch die erste ist nicht ausführbar, da die Zerlegung des unlöslichen Schwefeleisennatriums durch Kohlensäure ganz unvollständig ausfällt. Viel vollständiger gelingt sie nach meinen Versuchen (Engl. Pat. von Lunge und Dewar, Nr. 8018, 1891) durch gleichzeitige Einwirkung von 1 Vol. Kohlensänre mit 4 Vol. atmosphärischer Luft auf die feuchte Substanz. Hierbei geht das meiste Natron in Carbonat, nur ganz wenig in Thiosulfat über, welche Salze man durch Auslaugen entfernt. Im Rückstande bleibt neben Eisenhydroxyd noch sehr viel freier Schwefel, den man durch Ausschmelzen, Verbrennen oder Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff gewinnt, und ein wenig des Natrons in Form einer anderen Schwefeleisennatriumverbindung, die man durch Mischen des ausgelaugten Rückstandes mit mehr Soda wieder auf Natriumferrit verarbeitet. [Dieses Verfahren ist im Großen nie ausgeführt worden, da das Ellershausen'sche Hauptverfahren schon vorher nach längerem Betriebe im Großen wieder eingestellt worden war.]

Durch Kupferoxyd (auch Zinkoxyd oder Bleioxyd). Schon 1804 erhielt Clayfield ein englisches Patent (Nr. 2793) auf Behandlung von Schwefelnatrium mit Blei oder Zink oder ihren Oxyden, zur Darstellung von Soda. Prückner gewann 1829 (nach Stohmann-Kerl's Chemie 1877, 5, 394) den von der Petersburger Akademie der Wissenschaften ausgesetzten Preis durch folgendes Verfahren. Kochsalz wird mit Ammoniumsulfat in Natriumsulfat und Salmiak umgesetzt. Das Sulfat wird durch Glühen mit Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, und dessen Lösung mit Kupferoxydul (Kupferhammerschlag) gekocht, so lange bis aller Schwefel als Schwefelkupfer ausgefällt ist, und nur Aetznatron zurückbleibt. Das Schwefelkupfer wird durch gelindes Rösten in Kupfervitriol verwandelt, oder stärker geröstet, so daß Kupferoxyd zurückbleibt; die dabei entweichende schweflige Säure wird in Ammoniakflüssigkeit geleitet, welche man durch Erhitzen des oben gewonnenen Salmiaks mit Kalk gewonnen hat; das Ammoniumsulfit soll so lange mit der Luft in Berührung bleiben, bis es in Sulfat umgewandelt ist und von Neuem zur Umsetzung von Kochsalz dienen kann. Das Aetznatron soll als solches verwerthet, oder durch Eindampfen mit Kohlenpulver und Calciniren in Soda verwandelt werden [!]. 1839 erhielt Poole als Agent für einen Ungenannten ein englisches Patent (Nr. 8304) von wesentlich gleichem Inhalt; doch verwandelt er sein Aetznatron in rationellerer Weise in Soda (wenn eine solche Verwandlung überhaupt rationell genannt werden darf), nämlich durch einen Strom Kohlensäure in einem mit Granitstücken gefüllten Thurme. Das Ammoniumsulfit wird oxydirt, indem seine Lösung in einem mit Holzspänen gefüllten Behälter, ähnlich einem Essigbilder, hinreichend lange einem Luftstrome ausgesetzt wird. Das Kupferoxyd wird durch Glühen mit $^1/_{28}$ seines Gewichtes Holzkohlenpulver in geschlossenen eisernen Gefäßen zu

Oxydul reducirt. Gleich darauf (Nr. 8356, 1840) erhielt Hunt ein Patent für dieselbe Methode, aber in etwas anderer Form. Schwefelnatrium, erhalten durch Glühen von 3 Thln. Sulfat mit 1 Thl. Kohlen, wird gelöst und mit einer Mischung von 20 Thln. Kupferoxydul (erhalten durch Zersetzung von Kupferchlorür mit Kalk) und 1 Thl. metallischem Kupfer behandelt, wodurch Aetznatron und Schwefelkupfer entstehen. Das Schwefelkupfer wird gelinde geröstet, um Kupfersulfat zu erhalten, welches mit Kochsalz in Kupferchlorid und Glaubersalz umgesetzt wird; das Kupferchlorid wird durch Digestion mit fein vertheiltem metallischem Kupfer in Chlorür verwandelt, welches wegen seiner Unlöslichkeit sich von der Glaubersalzlösung leicht trennen läßt. Statt des Kupferoxyds kann man auch Zinkoxyd zur Entschweflung anwenden. Auch kann man die Schwefelmetalle stärker rösten und die entbundene schweflige Säure in Bleikammern in Schwefelsäure überführen.

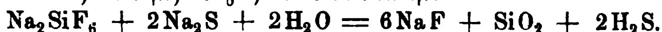
Possoz (Compt. rend. **47**, 848) nimmt den Brückner'schen, auch von Persoz befürworteten Vorschlag auf, wesentlich um das kaustische Natron zur Oxalsäurefabrikation nach seiner Methode (aus Sägespänen) zu verwenden. Possoz fand, daß das Suboxyd, Cu_4O, sich besser eignete als das Oxydul, Cu_2O, weil bei Anwendung des letzteren ein Theil des Sulfurets in Sulfat und Thiosulfat übergeht. Von Johnson wird als Nr. 1352, 1862 noch einmal (für Burton) die Entschweflung von Na_2S mit Kupferoxyd (oder Eisenoxyd) patentirt; noch später (Nr. 2399, 1870) erhält Parnell ein Patent für die Anwendung von Zinkoxyd; dann wieder Crockford (Nr. 1531 und 2024, 1871) augenscheinlich für dasselbe; noch am 3. April 1876 erhalten Bazin und Bilden ein französisches Patent auf Darstellung von kaustischer Soda aus Schwefelnatrium und Kupferoxyd oder Eisenoxyd (Bull. Soc. Chim. **28**, 240).

Eine sehr eigenthümliche Methode ist die, wofür McClintock als Nr. 2695, 1861 „vorläufigen Schutz“ erhielt. Man soll 7 Thle. Sulfat mit 8 Thln. Kupferoxyd und 3 bis 3½ Thln. Kohle schmelzen, aus der Schmelze Soda auslaugen, das zurückbleibende Schwefelkupfer zu Oxyd, oder metallischem Kupfer, oder Kupfersulfit rösten &c.

Lalande (Deutsch. Pat. Nr. 41991) benutzt die bekannte Umsetzung von Schwefelnatrium mit Zinkoxyd, das man aber durch Behandlung mit Aetzalkali in der Kälte oder Wärme reactionsfähiger machen soll, wobei es nicht erforderlich ist, daß alles Zinkoxyd in Lösung geht. Nach dem Berichte von Lequin im amtlichen französischen Ausstellungsberichte von 1889, Gruppe 45, S. 97, scheint das Verfahren das alte bekannte zu sein (wie denn auch in der That schon beim ersten Angriffe von reinem Na_2S auf ZnO sich das Aetzalkali bilden muß, das angeblich die Masse reactionsfähiger machen soll). Man machte damit im Laboratorium zu Saint-Gobain Versuche, die eine glatte Reaction zeigten, aber stieß sich an der Schwierigkeit, das Schwefelzink abzufiltriren und das Zinkoxyd daraus zu regeneriren, da sich dabei viel Zinksulfat bildet. Diese Schwierigkeiten sind eben auch bei den früheren Versuchen in dieser Richtung immer aufgetreten.

Mit Kieselfluornatrium (Claus, Engl. Pat. Nr. 3745, 1869). Aequivalente Mengen von Schwefelnatrium und Kieselfluornatrium (das letztere im frisch gefällten Zustande) werden in einem luftdicht geschlossenen Kessel mit

Rührwerk durch Dampf gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff entwichen ist; dieser ist rein und unverdünnt und kann nach einer der bekannten Methoden verwendet werden. Die hierbei sich vollziehende Reaction ist:



$$Na_2SiF_6 + 2Na_2S + 2H_2O = 6NaF + SiO_2 + 2H_2S.$$

Im Kessel bleibt eine Lösung von Fluornatrium, welche Kieselsäure in Suspension enthält. Durch Behandlung mit kaustischem oder kohlensaurem Kalk erhält man Aetznatron oder Soda, neben Fluorcalcium; dieses, zusammen mit der in obiger Reaction erhaltenen Kieselsäure, wird durch Salzsäure aufgelöst und mit dieser Lösung aus Kochsalz von Neuem Kieselfluornatrium, zur Anwendung in der ersten Reaction, niedergeschlagen, während die Salzsäure stets regenerirt wird und von der Chlorcalciumlösung durch Destillation getrennt werden kann. Wenn man zur Zersetzung des Fluornatriums Magnesia anwendet, so kann man, durch Erhitzen des zuletzt bleibenden Chlormagnesiums, auch das Chlor des stets frisch in den Proceß eingeführten Chlornatriums als Salzsäure gewinnen und die Magnesia stets von Neuem gebrauchen. Nach schriftlicher Auskunft von Herrn Claus gehen diese Reactionen durchaus vollständig und schnell vor sich, und hält er das Verfahren für brauchbar.

---

14. Capitel.

Sodafabrikation aus Natronsalpeter und Feldspath.

Soda aus Natronsalpeter.

Sämmtlicher Natronsalpeter, welcher zur Darstellung von Salpetersäure oder direct in der Schwefelsäurefabrikation verwendet wird, wird in Sulfat (saures) übergeführt, und ein großer Theil desselben natürlich zur Sodafabrikation verwendet, nachdem es in Mischung mit Kochsalz durch den gewöhnlichen Sulfatproceß hindurchgegangen ist. Es existirt aber auch eine Anzahl von directen Vorschlägen zur Dienstbarmachung des Natronsalpeters für die Sodafabrikation.

Mittelst Kohle, durch Verpuffung und Auslaugung des Rückstandes. Duhamel (1735) kannte schon diesen Vorgang; Marggraf (1762) bestätigte ihn, und Leuchs hielt ihn noch 1844 bei billigeren Preisen des Natronsalpeters für anwendbar! (Wagner's Regesten, S. 55.)

Fannie Brown (Engl. Pat. Nr. 11008, 1884) mischt Salpeter mit Kohlenstaub, comprimirt die Mischung und erhitzt sie bis zur Verbrennung. Die Asche wird ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation verdampft oder in Bicarbonat verwandelt vermittelst der Kohlensäure, welche man durch Verbrennung des bei der ersten Reaction erhaltenen Kohlenoxyds bekommt. [Diese „Erfindung“ ist wohl die Wirkung von angehörten populären Vorträgen über Chemie; Frau oder Fräulein Brown hat nicht weniger als drei Patente in dieser Sache genommen.]

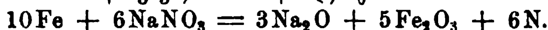
A. und G. Frede und Patroni (Franz. Pat. Nr. 206 298) wollen wieder aus Salpeter und Holzkohle Alkalicarbonat darstellen, ohne etwas Neues hinzuzufügen.

Mittelst Braunstein. Wöhler zeigte 1861, daß beim Glühen von Natronsalpeter mit Braunstein bei abgehaltener Luft die Salpetersäure vollständig zersetzt wird und ein Gemenge von Aetznatron mit einer niedrigeren Oxydationsstufe des Mangans zurückbleibt; keine Spur von Natriummanganat wird dabei gebildet (Ann. Chem. Pharm. **119**, 375; Wagner's Jahresb. 1861, S. 169). (Vergl. unten Bradburn's Verfahren.)

Mittelst Kaliumcarbonat. Nach Wagner's Regesten, S. 55, schlug zuerst Leuchs vor, durch Zersetzen gleicher Aequivalente von Natronsalpeter und Kaliumcarbonat Kalisalpeter und Soda darzustellen. Anthon fand 1840, daß diese Methode vorzügliche Resultate gebe. Gentele (Polyt. Journ. **118**, 200), Kuhlmann (Bull. Soc. d'Encourag. 1859, p. 567), Bolley (Polyt. Journ. **155**, 418, Wagner's Jahresb. 1860, S. 202), Wöllner (ebend. S. 204), Schnitzer (ebend. 1861, S. 220; Polyt. Journ. **162**, 132), H. Schwarz (ebend. **163**, 314; Wagner's Jahresb. 1862, S. 271), Grüneberg (ebend. S. 268, Polyt. Journ. **166**, 75) berichten ausführlich über diesen Gegenstand. Letzterer scheint der Erste gewesen zu sein, welcher nach dieser (jetzt wieder aufgegebenen) Methode während des Krimkrieges (1854 bis 1855) und später fabrikmäßig Kalisalpeter und Soda darstellte. Auch die Salpeterfabrikation mittelst Aetzkali, wobei Aetznatron abfällt, gehört hierher (Polyt. Journ. **182**, 388; Wagner's Jahresb. 1866, S. 225); aber in allen Fällen ist hierbei der Kalisalpeter Hauptproduct, die Soda nur Nebenproduct. Anders ist dies freilich mit dem englischen Patente von de Sussex (Nr. 11 263, 1846), wonach man Kochsalz speciell mit Salpetersäure umsetzen, und das Natriumnitrat dann in Soda verwandeln sollte!

Mittelst Ammoniumbicarbonat. Die Anwendung des Ammoniaksodaverfahrens zur Umwandlung von Natriumnitrat in Natriumbicarbonat und Ammoniumnitrat ist S. 139 erwähnt worden.

Mittelst Eisen oder anderer Metalle. Pollacci (Chem. News **26**, 288; Wagner's Jahresb. 1873, S. 261) erhitzt ein Gemenge von Natriumnitrat mit der zwei- bis dreifachen Menge von Eisendraht in einem eisernen Tiegel oder einer eisernen Retorte zum Rothglühen; die Masse wird mit Wasser ausgelaugt, wobei Aetznatron in Lösung geht und Eisenoxyd zurückbleibt:



$$10Fe + 6NaNO_3 = 3Na_2O + 5Fe_2O_3 + 6N.$$

Wöhler (Ann. Chem. Pharm. 87, 373) wendet zu gleichem Zwecke Kupfer (als zerschnittenes Blech) an; ein praktisches Interesse beansprucht weder das Eine noch das Andere.

Heard patentirte in England (Nr. 7756, 1838) das Schmelzen von Blei mit Natronsalpeter, worauf man das Product in feuchtem Zustande in geschlossenen Gefäßen mit Kohlensäure behandeln und durch Auslaugung die Soda von dem Bleiweiß trennen sollte.

Hill macht darauf aufmerksam (Chem. News **27**, 170), daß Lösungen von Natriumnitrat bei hoher Temperatur durch metallisches Zink in Aetznatron

und Ammoniak unter Bildung von Zinkhydroxyd übergeführt werden, was aber, selbst bei hohem Preise der Ammoniaksalze, nur dann technische Wichtigkeit erlangen könnte, wenn das Problem gelöst würde, aus dem Hydroxyd das metallische Zink in einfacher Weise zu regeneriren.

Bei dem (nur versuchsweise ausgeführten) Verfahren von Hargreaves zur Umwandlung von Roheisen in schmiedbares Eisen durch Natronsalpeter geht das Natron in Form von Carbonat in die Schlacken und sollte nach dem Erfinder daraus gewonnen werden (Polyt. Journ. **188**, 192).

Mittelst schwefelsaurer Magnesia, Kalk rc. Kuhlmann (Compt. rend. **55**, 246; Wagner's Jahresb. 1862, S. 239) zeigte, daß Natronsalpeter beim Glühen mit diesen Salzen in Glaubersalz übergehe, und Untersalpetersäure entweicht, welche, mit Luft und Wasser zusammengebracht, Salpetersäure bildet. Auf diesem Wege ließe sich Glaubersalz neben Salpetersäure darstellen.

Mittelst Kieselsäure oder Thonerde. Schon Glauber wußte 1648 (Wagner's Regesten, S. 56), daß beim Glühen eines Gemenges von Salpeter mit Thon rc. die Salpetersäure ausgetrieben werde. In neuerer Zeit ist man wieder auf diese Zersetzbarkeit des Salpeters durch Kieselsäure (Reich's Salpeterprobe, Polyt. Journ. **160**, 357; Wagner's Jahresb. 1861, S. 224) und durch Thonerde (Wagner, in seinem Jahresb. f. 1865, S. 250) aufmerksam geworden; man könnte so Natriumsilicat resp. Aluminat erhalten (ersteres leichter als letzteres) und sie durch Kohlensäure in Soda verwandeln, neben Regenerirung der SiO_2 resp. des Al_2O_3. Selbstverständlich ist dabei Bedingung die vollständige Regenerirung der Salpetersäure aus den nitrosen Dämpfen. Das Verfahren wurde von Newton (für Baker, Poole und Stace) als Nr. 2026, 1866 für England patentirt; die ausgetriebene und wieder condensirte Salpetersäure sollte zur Zersetzung von Kochsalz dienen. Ein neues Patent von Baker ist Nr. 2866, 1870.

Nach von mir angestellten Versuchen (Polyt. Journ. **243**, 157) werden Gefäße aus Platin, Eisen und Glas bei obiger Reaction sehr stark angegriffen, und selbst Berliner Porcellan hielt immer nur eine Operation aus. Das Maximum der Zersetzung (85 Proc.) wurde bei dem Verhältniß von 1 Mol. Al_2O_3 auf $3NaNO_3$ erreicht; hätte man umrühren können, so wäre man wohl mit weniger Thonerde ausgekommen und hätte vielleicht die Zersetzung des Natriumnitrats noch weiter treiben können. Auch die Regeneration der Salpetersäure, die bei meinen kleinen Versuchen bis auf 89 Proc. gelang, hätte jedenfalls noch vervollkommnet werden können; doch hielt mich der starke Angriff auf die Gefäße von weiteren Versuchen ab. Spätere Versuche, welche mit Einleitung von überhitztem Wasserdampf und von Luft während der Zersetzung gemacht wurden, ergaben, daß die Zersetzung sich unter diesen Umständen bei erheblich niedrigerer Temperatur durchführen ließ; der Angriff auf die Gefäße blieb aber bestehen.

Mittelst Calciumcarbonat. Walz (Wagner's Jahresber. 1869, S. 182) will Chilisalpeter mit Calciumcarbonat unter Zuführung von Dampf in Retorten erhitzen, die Salpetersäure, von der fast die theoretische Menge gewonnen werden soll, condensiren, und den aus Natriumcarbonat und Kalk bestehenden Rückstand direct oder durch Auslaugen mit kaltem Wasser auf Aetznatron

verwerthen. Ganz genau denselben Vorschlag macht Lieber (Preuß. Pat. von 1867; Deutsch. Chem. Ges. Ber. 8, 49; Wagner's Jahresber. 1875, S. 381), welcher damit acht Monate lang arbeitete, aber durch die schnelle Abnutzung der Gefäße zur Aufgabe des Verfahrens bewogen wurde.

Bei Versuchen, welche ich durch Schäppi anstellen ließ (Polyt. Journ. 238, 69), wurde die Zersetzung in Schiffchen aus starkem Platinblech ausgeführt, die in einem Porcellanrohre durch Kohlenfeuer möglichst hoch erhitzt wurden. Bei Anwendung von $2^{1}/_{2}$ Aeq. $CaCO_3$ auf 1 Aeq. $NaNO_3$ (150 Gew.-Thle. des ersteren auf 100 des letzteren) fand sich das Nitrat vollständig in Aetznatron verwandelt und dabei wurde die Salpetersäure zum größten Theile wiedergewonnen. Im offenen Schiffchen gelang die Zersetzung schon auf dem Bunsenbrenner. Aber selbst die Platingefäße gingen in Kurzem zu Grunde.

F. M. Lyte (Engl. Pat. Nr. 5352, 1891; Deutsch. Pat. Nr. 61 621) benutzt dieses Verfahren, um dann mittelst der Salpetersäure Bleinitrat zu erzeugen, dieses mit Chlornatrium in Chlorblei und Natriumnitrat umzusetzen, das Chlorblei durch Elektrolyse zu zerlegen und das Natriumnitrat wieder wie vorher zu verwenden (vergl. im 27. Cap.).

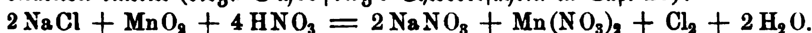
A. Vogt (Engl. Pat. Nr. 22 018, 1891; Deutsch. Pat. von Vogt und Wichmann Nr. 69 059) will Natriumnitrat mit Aetzkalk in einem Strome von vorher erhitztem Kohlensäuregas bei 350° erhitzen, wobei Natriumcarbonat und nitrose Dämpfe entstehen, die man zu Salpetersäure oxydirt; dabei ist die Gegenwart von Wasserdampf und erhitzter Luft nützlich für diese Oxydation. Der Kohlensäure wird ebenfalls gleich anfangs Wasserdampf beigemengt. Dadurch, daß die Erzeugung von Kohlensäure nicht innerhalb, sondern außerhalb des Apparates stattfindet, kann man die Temperatur beliebig regeln und die unmittelbare Erhitzung des Apparates viel niedriger halten. Die Masse muß unbedingt porös sein, damit die Kohlensäure eindringen und die nitrosen Dämpfe entweichen können; daher die Nothwendigkeit von chemisch indifferenten Zumischstoffen, als welche außer Aetzkalk auch Magnesia, Baryt, Strontian, die Carbonate der alkalischen Erden, die Oxyde von Mangan oder Eisen dienen können. Die Zersetzungstemperatur braucht von Anfang bis Ende nur bei 350° zu liegen.

Garroway (Deutsch. Pat. Nr. 79 699) will wieder Natriumnitrat, gemischt mit dem $1^{1}/_{2}$fachen Gewichte Aetzkalk, mit überhitztem Wasserdampf und nöthigenfalls etwas heißer Luft in gußeisernen Retorten erhitzen, die Salpetersäure benutzen und den Rückstand auf Aetznatron verarbeiten. Die Erhitzung der Retorten geschieht durch die Abhitze von Schwefelkiesöfen, oder in irgend einer anderen Art.

Mit Eisenoxyd. Im Jahre 1862 nahm Mond vorläufigen Schutz (Nr. 2556; das Patent wurde nicht weiter verfolgt) auf die Darstellung von Salpetersäure aus Natronsalpeter durch Erhitzung des letzteren mit basischen oder indifferenten Substanzen, welche in der Hitze nicht schmelzen, und sich auch sonst nicht verändern, wie Eisenoxyd, Manganoxyd, Kupferoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd. Die Dämpfe sollten in Schwefelsäurekammern geleitet oder durch kaltes Wasser zu Salpetersäure regenerirt werden. Der Rückstand lasse sich mit Vortheil zur Darstellung von Aetznatron verwenden. [Letzteres muß ihm als nebensächlich

erschienen sein, da es nicht im Titel des Patentes erwähnt war, und daher auch nach englischem Gesetze kein Anspruch dafür hätte erhoben werden können. Von der Bildung einer chemischen Verbindung im Falle der Anwendung von Eisenoxyd ist nicht die Rede; bei den übrigen angeführten Körpern fällt dies ohnehin fort.]

Bradburn (Engl. Pat. von Thompson, Nr. 6710, 1889) mischt 2 Mol. NaCl mit 4 Salpetersäure und 1 MnO_2 (oder ein mangansaures oder übermangansaures Salz) und erhitzt in einer thönernen Retorte, wobei folgende Reaction eintritt (vergl. Schlösing's Chlorverfahren in Cap. 23):



$$2\,NaCl + MnO_2 + 4\,HNO_3 = 2\,NaNO_3 + Mn(NO_3)_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Das entweichende Chlor wird wie gewöhnlich benutzt. Aus dem Rückstande wird das Mangan durch Aetznatron niedergeschlagen und durch Luft zu MnO_2 oxydirt, um wieder im ersten Stadium verwendet zu werden. Das in Lösung bleibende Natriumnitrat wird durch Eindampfen gewonnen, mit Eisenoxyd gemischt und in einem Luftstrome erhitzt. Die Mischung von nitrosen Gasen wird über eine oxydirende Manganverbindung geleitet und daraus Salpetersäure wiedergewonnen. Der Rückstand im Ofen liefert beim Auslaugen eine Lösung von Aetznatron und Eisenoxyd, das man wieder von Neuem verwenden kann.

F. M. Lyte (Deutsch. Pat. Nr. 64 542) zersetzt Natriumnitrat mit Eisenoxyd und verfährt im Uebrigen wie bei seinem a. v. S. angeführten Patente Nr. 61 621.

Dieses (bis dahin nur auf dem Papier bestehende) Verfahren wurde von mir praktisch durchgearbeitet und bildet den Gegenstand eines neuen Patentes von Lunge und Lyte (Nr. 74 487). Es ist durchaus nöthig, das Gemenge von Natriumnitrat und Eisenoxyd in porösem Zustande zu erhalten, um es für die Gase leicht durchdringlich zu machen, wenn man es, wie vorgeschrieben, mit erhitzter Luft und Dampf behandelt. Man muß deshalb das Nitrat mit etwa seinem doppelten Gewichte von möglichst reinem Eisenoxyd, etwa „purple ore", innigst mischen (z. B. durch Eindampfen einer mit dem Eisenoxyd gemischten Lösung); je nach der Art des Eisenoxyds und dessen physikalischer Beschaffenheit braucht man mehr oder weniger, um eine poröse, bei der Arbeit nicht schmelzende Masse zu erzielen. Man bringt das Gemenge in eine Retorte und preßt ein Gemenge von erhitzter Luft und überhitztem Dampf durch, unter gleichzeitiger Heizung von außen. Die Zersetzung geht am vollständigsten und bei niedrigster Temperatur vor sich, wenn weder Wasserdampf noch Luft für sich, sondern ein Gemenge von beiden angewendet wird. Die Menge des Wasserdampfes wird so regulirt, daß die aus den entweichenden Dämpfen regenerirte Salpetersäure nicht zu schwach ausfällt, und die Luftmenge wird in erforderlichem Ueberschuß gehalten, um die niederen Stickstoffoxyde unter Anwendung eines Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurmes u. dergl. zu Salpetersäure umzuwandeln. (Man kann etwa 95 Proc. der gesammten Salpetersäure gewinnen.)

Im Rückstande bleibt eine grünliche Masse, bestehend aus einer chemischen Verbindung von Natron und Eisenoxyd (Natriumferrit), gemengt mit überschüssigem Eisenoxyd. Durch Erwärmen mit Wasser wird sie gespalten und wird daraus eine concentrirte, ganz reine Lösung von Aetznatron erhalten, während das

vorher mit dem Natron verbundene Eisenoxyd in so fein vertheilter Form abgeschieden wird, daß man es von dem überschüssigen rohen Eisenoxyd (purple ore rc.) durch Schlämmen trennen und als Farbe oder Polirroth verwenden kann.

Auch bei der Darstellung von Bleiweiß nach dem Patente von Lunge und C. H. Maxwell Lyte (Nr. 74 534) wird dasselbe Verfahren angewendet, und dabei also Aetznatron als Nebenproduct erhalten.

Die Verbindung der eben erwähnten Verfahren mit der Fabrikation von Chlor durch Elektrolyse von Chlorblei wird im 27. Capitel beschrieben werden.

Soda aus Natronfeldspath.

Die Gewinnung von Alkalien aus Feldspath ist öfters in Aussicht genommen worden; z. B. patentirt als Nr. 2938, 1856 Newton für einen Ungenannten die Behandlung des Feldspaths mit Kalk und Calciumphosphat in der Hitze, wobei Aetzalkali entstehen sollte.

Die einzigen Vorschläge, welche je Aussicht auf Erfolg in dieser Richtung hatten, sind diejenigen von Ward und Wynants (Engl. Pat. Nr. 3185, 1857 und Nr. 1375, 1864; Wagner's Jahresber. 1858, S. 150; vergl. auch daselbst 1864, S. 198; Hofmann, Report by the Juries, p. 51). Man soll den bis zur Feinheit von Portlandcement gemahlenen Feldspath mit einer seinem Alkaligehalt äquivalenten Menge von fein gepulvertem Flußspath oder Kryolith, dann mit Kreide und Kalkhydrat mischen und das Ganze der Hitze eines Cementbrennofens aussetzen. Die Masse frittet zusammen, bleibt aber durch den Kalkzusatz porös und mit Wasser leicht auszulaugen; man erhält das Alkali des Feldspaths (Kali oder Natron) in kaustischem Zustande in Lösung, und einen Rückstand, welcher als Cement dienen kann. Von Hofmann wird a. a. O. ein Bericht über den glänzenden Erfolg dieses Verfahrens gegeben, wonach es Ward nach jahrelangem Bemühen gelungen sei, das sämmtliche Kali des Feldspaths abzuscheiden; Dullo (Wagner's Jahresber. 1865, S. 291) bestreitet dagegen sowohl die Möglichkeit davon, als die, den Rückstand als Cement zu benutzen. An sich konnte das Ward-Wynant'sche Verfahren des Kostenpunktes halber nie auf Natronfeldspath, sondern nur auf Kalifeldspath Anwendung zu finden hoffen, und auch von letzterem kann wohl nicht ernstlich die Rede sein.

Drittes Buch.

Die Industrie des Chlors.

Fünfzehntes Capitel.

Allgemeines über Chlor.

Die Chlorkalk-Industrie ist mit der eigentlichen Soda-Industrie innig verbunden, indem bei weitem der größte Theil der bei der Sulfatfabrikation als Nebenproduct abfallenden Salzsäure auf Chlorkalk verarbeitet wird. Der niedrige Preis, welchen die Soda in der Gegenwart erlangt hat, ist zunächst daraus zu erklären, daß die Nebenfabrikation von Chlorkalk einen bedeutenden Gewinn abwirft. Es ist ein eigenthümliches Zusammentreffen, daß die Entdeckung sowohl des Chlors selbst, als diejenige des Chlorkalks in dieselbe Zeit fällt, in welcher die Entdeckung der künstlichen Soda und die Ausarbeitung des Leblanc'schen Verfahrens geschah, so daß von Anfang an beide Industrien einander in die Hände arbeiten konnten. Zwar hat (nach Kopp, Geschichte der Chemie III, S. 350) schon van Helmont das sich aus Königswasser entwickelnde chlorhaltige Gas gekannt; auch Glauber (1648) und Boyle (1661) scheinen Chlor unter den Händen gehabt zu haben; aber der unbestrittene eigentliche Entdecker des Chlors ist doch Scheele, welcher es in seiner Abhandlung über den Braunstein 1774 beschrieb und dabei schon seine bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben erwähnt; er hielt es nicht für ein Element, sondern für „dephlogistisirte Salzsäure". Das Chlorhydrat wurde 1785 von Pelletier und 1786 von Karsten gefunden, die es aber für festes Chlor ansahen; Davy zeigte 1810, daß es Wasser enthalte; Faraday bestimmte 1823 seine quantitative Zusammensetzung und erhielt bei dieser Gelegenheit Chlor zu einer Flüssigkeit condensirt.

Die Anwendung der von Scheele entdeckten bleichenden Eigenschaft des Chlors für technische Zwecke wurde zuerst von Berthollet 1785 angeregt. Er wendete anfangs Chlorwasser an; seit 1789 aber leitete man in der Fabrik zu Javel bei Paris, wo bis dahin das Berthollet'sche Verfahren angewendet worden war, Chlor in Potaschelauge und erhielt somit das Gemenge von unterchlorigsaurem Alkali und Alkalichlorid, welches noch heute als Eau de Javel bekannt ist. Hier lernte der berühmte Watt das neue Bleichverfahren kennen und führte es 1786 in der Fabrik seines Verwandten Mac Gregor in Glasgow aus. Wie es scheint, datirt aber die erste wirkliche Anwendung des Chlors in fabrikmäßigem Maßstabe zum Bleichen in Schottland von Ende Juli 1787, wo die Firmen Milnes und Gordon, Barrow & Co. zu Aberdeen es einführten, in Folge der von Professor Copland und dem Herzog von Gordon in Frankreich gemachten Beobachtungen (Kingzett, Alkali Trade, p. 180; Mactear, Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture, p. 16). Nach Keyworth (Chem. News 33, 131) wäre Robert Hall zu Basford Hall bei Nottingham der Erste gewesen, welcher Chlor fabrikmäßig zum

Bleichen von Gespinnsten anwendete; da aber keine Zeitangabe beigefügt ist, so kann man mit dieser Angabe Nichts anfangen.

Am 25. März 1789 (Nr. 1678) patentirte de Boneuil in England die Darstellung von Chlorwasser und Anwendung desselben zum Bleichen; dasselbe thaten wiederum C. und G. Taylor (Nr. 1872, 1792); Campbell (Nr. 1922, 1792); Bigg (Nr. 2040, 1795, Anwendung auf Papier); Lord Dundonald am selben Datum (Nr. 2048); Carpenter am 19. November 1795. Bei weitem den wichtigsten Schritt aber that Charles Tennant, der Begründer der berühmten Fabrik zu Glasgow. In seinem Patent vom 23. Juni 1798 (Nr. 2209) beschreibt er die Anwendung von Kalk, Strontian oder Baryt zur „Neutralisation der oxygenirten Salzsäure“ anstatt der Alkalien, aber nur in Suspension in Wasser (Kalkmilch), so daß die heute flüssiger Chlorkalk oder Bleichflüssigkeit genannte Substanz entstand. Tennant betrieb damals eine Bleicherei zu Darnley und begann bald gemeinschaftlich mit Mac Intosh die Fabrikation von Bleichflüssigkeit mit großem Erfolge. Schon dieses war ein sehr bedeutender Fortschritt, indem die damals noch sehr theuren Alkalien durch Kalkmilch ersetzt wurden; aber der noch größere Fortschritt, statt der Kalkmilch trockenes Kalkhydrat anzuwenden, und somit eine haltbarere und viel leichter transportable Form für die bleichende Verbindung zu gewinnen, wurde erst im nächsten Jahre gemacht, nachdem Tennant's Patent wegen eines Formfehlers annullirt worden war; jetzt nahm er ein neues Patent (Nr. 2312, am 30. April 1799) auf die Absorption von Chlor durch trockenes Kalkhydrat (auch Baryt- oder Strontianhydrat) und errichtete in demselben Jahre die Fabrik zu St. Rollox bei Glasgow, welche lange Zeit die größte Chlorfabrik der Welt war. Mactear giebt eine Tabelle, aus welcher hervorgeht, daß 1799 bis 1800 52 Tonnen zu einem Preise von 140 Pfd. St. (= 2800 Mk.) pro Tonne fabricirt wurden; 1805 erst 147 Tonnen zu 112 Pfd. St.; 1820 333 Tonnen zu 60 Pfd. St.; 1825 (wo schon Salzsäure angewendet wurde) 910 Tonnen zu 27 Pfd. St.; 1870 9251 Tonnen zu 8 Pfd. St. 10 Sh.

Eigenschaften des Chlors.

Die Entdeckung des Chlors durch Scheele 1774 ist schon oben erwähnt worden. Er bezeichnete es als dephlogistisirte Salzsäure; diesem ganz entsprechend ist Berthollet's Bezeichnung desselben als oxygenirte Salzsäure (acide oxymuriatique). Das Radical der Salzsäure selbst wurde für zusammengesetzt gehalten, da man in ihr bestimmt Sauerstoff annahm; eine ganze Anzahl von Chemikern vertrat diese Ansicht, welche aber einen Stoß erhielt, als Gay-Lussac und Thénard 1806 keinen Sauerstoff in ihr nachweisen konnten. Trotzdem hielten sie an der von Berthollet ausgesprochenen Ansicht über die Natur des Chlors fest, und erst 1810 wurde dessen elementare Natur von Davy bestimmt behauptet und erwiesen; auch der Name Chlor (oder vielmehr Chlorine, wie es noch heute im Englischen heißt, von χλωρός, grün) stammt von Davy her, der übrigens selbst darauf hinwies, daß Scheele ungefähr dieselbe Ansicht, wie er, über die Constitution des Chlors gehabt habe. Davy's Erklärung wurde zwar von vielen Chemikern sofort angenommen, von anderen jedoch hartnäckig

bekämpft, namentlich von Murray (1811) und von Berzelius (1812 bis 1815); erst 1821 bekannte der Letztere, und mit ihm wohl fast alle übrigen Chemiker, sich zu der Davy'schen Ansicht (auszüglich nach Kopp, Geschichte der Chemie III, S. 353 bis 362).

Die farbenzerstörenden Verbindungen, welche aus Chlor und wässerigen Alkalien erhalten werden, wurden zuerst durch Berthollet bekannt; näher untersucht wurden sie besonders 1831 von Balard, welcher auch die freie unterchlorige Säure darstellte. Berthollet stellte auch schon einige chlorsaure Salze, Gay-Lussac 1814 die freie Chlorsäure dar.

Das Chlor ist ein grünlich-gelbes Gas, um so dunkler, je wärmer es ist. Es verdichtet sich in wasserfreiem Zustande noch nicht bei — 40°, aber unter einem Drucke von 4 Atm. schon bei 15° (Faraday), und stellt dann eine klare, gelbe Flüssigkeit von 1,33 Volumgewicht dar, welche bei — 90° noch nicht gefriert, und bei 33,6° bei 760 mm Druck siedet. Das Chlorgas ist nicht brennbar, unterhält aber die Verbrennung vieler organischer Körper mit stark rußender Flamme. Es wirkt im ganz trockenen Zustande nicht auf trockenes Lackmuspapier, aber zerstört im feuchten Zustande dessen Farbe, sowie die meisten anderen Pflanzenfarben. Ebenso wirkt es zerstörend auf organische Gerüche und Ansteckungsstoffe, und ist daher von ungemein großer Wichtigkeit als Desinfectionsmittel. Sein Geruch ist äußerst erstickend; es ruft schon in geringen Mengen eingeathmet Schnupfen und überhaupt Reizungen der Schleimhäute, Husten, Erstickungszufälle, Erbrechen, und bei öfterem Einathmen Blutspeien hervor. Als Gegenmittel wird das Einathmen von Schwefelwasserstoff, Weingeistdampf oder Aetherdampf, von Bolley Anilin empfohlen; die Arbeiter in England gebrauchen dagegen Rum als innerliches Mittel (vgl. hierüber Weiteres im 20. Capitel). Nach Lehmann kann der Mensch nur eine Beimischung von zwei bis vier Milliontel Chlor zur Luft ohne Nachtheil ertragen, der daran Gewöhnte vielleicht etwas mehr, höchstens bis 0,01 pro Mille. Nach Weigelt (Chem.-Ztg. 1880, S. 39) tödtet 0,005 g freies Chlor im Liter Forellen in wenigen Minuten, 0,002 g bei längerem Aufenthalt.

Das Chlor tritt 1- bis 3- bis 5- und 7werthig auf, nämlich einwerthig in allen Chloriden und organischen Verbindungen, 3- bis 7werthig in seinen Sauerstoffverbindungen. Sein Atomgewicht ist oft untersucht worden; am genauesten von Stas, dessen Resultat (für O = 16) = 35,457 oder (für H = 1, O = 15,96) = 35,368 ist; für Berechnungszwecke nimmt man meist 35,5 an. 1 Liter davon wiegt 3,1691 g. Auf atmosphärische Luft = 1 bezogen ist die Dichte des Chlors nach Landolt und Börnstein's Tabellen bei der geographischen Breite und Meereshöhe von Berlin = 2,44921 (beobachtet von Bunsen = 2,4482). Seine chemischen Affinitäten sind in den meisten Fällen weit energischer als die des Sauerstoffs; gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff gemischt werden nicht nur durch einen glühenden Körper oder den elektrischen Funken, sondern schon durch das Sonnenlicht unter heftiger Explosion zur Verbindung gebracht.

Das Chlor vereinigt sich schon etwas über 0° mit wenig Wasser zu einer festen Masse; aus gesättigtem Chlorwasser krystallisirt in der Kälte Chlorhydrat; von der Formel $Cl, 5H_2O$ oder $Cl_2, 10H_2O$, mit 28,29 Proc. Chlor. Nach

Göpner (Deutsch. chem. Ges. Ber. 8, 287) hätte das Chlorhydrat die Zusammensetzung $HOCl, HCl, 9H_2O$, wäre also ein gemeinschaftliches Hydrat von unterchloriger Säure und Salzsäure. Schiff (das. 419), auf welchen sich Göpner bezogen hatte, lehnt jene Ansicht seinerseits ab, da unter anderem eine so concentrirte Lösung von unterchloriger Säure sich schon bei 20° sehr rasch zersetzt und bei Gegenwart eines gleichen Moleküls HCl doch bei 10° nicht auf einmal die große Beständigkeit des Chlorhydrats annehmen könne. Dieses bildet eine baumförmig krystallinische, blaßgelbe, durchscheinende Masse, von etwa 1,2 Volumgewicht, nach Faraday bisweilen in Nadeln und rhombischen Octaëdern, nach Biewend tesseral krystallisirend. Bei — 50° ist es fast weiß. Bei gewöhnlicher Temperatur und Druck zerfällt es in Chlorgas und Chlorwasser; im zugeschmolzenen Rohre bleibt es selbst bei Sommertemperatur unverändert und zerfällt erst bei 38° in wässeriges und tropfbar flüssiges Chlor. Eine genaue Untersuchung über die Dissociation des Chlorhydrats ist von Isambert (Compt. rend. **136**, 481; Chem. Centralbl. 1878, S. 260) angestellt worden. Seine Dampfspannung beträgt bei 9° schon 776 mm; aber bei einem Drucke von 4 Atm. ist es noch bei 23° beständig. In Lösungen von Chlor in Wasser unterhalb 9° ist dieses Hydrat anzunehmen. Dasselbe Hydrat entsteht häufig im Winter in den Leitungsröhren bei der Chlorkalkfabrikation, wenn diese der Kälte ausgesetzt sind, und kann sie manchmal ganz verstopfen.

Wasser verschluckt Chlorgas am reichlichsten bei 10°; von 9 bis 0° nimmt die Löslichkeit ab, weil sich dann das Chlor noch im Zustande von Hydrat befindet; bei 0° löst ein Theil Wasser 1,43 (Gay-Lussac) oder 1,80 (Pelouze) Chlor. Bei 100° ist seine Löslichkeit = 0. Gesättigtes Chlorwasser hat bei 6° ein Volumgewicht 1,003; es ist grüngelb, riecht nach Chlor und schmeckt herbe, nicht sauer. Es gefriert bei 0° und zerfällt in Chlorhydrat und chlorfreies Eis.

Nach Schönfeld (Ann. Chem. Pharm. **93**, 26; **95**, 8) ist der Absorptionscoëfficient des Chlorgases von

$$11^0 \text{ bis } 41,5^0 = 3,0361 - 0,046196\,t + 0,0001107\,t^2;$$

er entwirft folgende Tabelle:

1 Volum Wasser absorbirt Chlor von 0° und 0,76 m:

bei	Vol.	bei	Vol.	bei	Vol.
10°	2,5852	21°	2,1148	31°	1,7104
11	2,5413	22	2,0734	32	1,6712
12	2,4977	23	2,0322	33	1,6322
13	2,4543	24	1,9912	34	1,5934
14	2,4111	25	1,9504	35	1,5550
15	2,3681	26	1,9099	36	1,5166
16	2,3253	27	1,8695	37	1,4785
17	2,2828	28	1,8295	38	1,4406
18	2,2405	29	1,7895	39	1,4029
19	2,1984	30	1,7499	40	1,3655
20	2,1565				

Lösungen von Kochsalz und anderen Chloriden absorbiren weniger Chlor als reines Wasser.

Mit Wasserstoff oder Kohlensäure gemischtes Chlor wird zwischen 13° und 38° reichlicher von Wasser absorbirt, als seinem Partialdrucke entspricht (Roscoe). Das Chlorwasser zersetzt sich allmälig, besonders am Lichte, in Salzsäure und Sauerstoffgas; augenblicklich bei Zusatz fein zertheilter Metalle der Platingruppe.

Pedler (Proc. Chem. Soc. 1890, S. 65) experimentirte in Calcutta, unter der Einwirkung des tropischen Sonnenlichtes, über die Einwirkung von Chlor auf Wasser in zugeschmolzenen Röhren. Wenn 1 Mol. Chlor (Cl_2) auf 64 Mol. H_2O kam, so trat selbst nach einem Monat Sonnenbestrahlung keine Reaction ein; bei 1 : 88 war die Wirkung schon sehr deutlich, bei 1 : 150 wurden etwa 50 Proc. des Chlors gegen Sauerstoff vertauscht, und bei 1 Mol. Cl_2 auf 400 H_2O 80 Proc. Gesättigtes Chlorwasser (in Calcutta 1 Mol. Cl_2 auf 708 H_2O) wird im Sonnenlichte fast vollständig nach der Gleichung $2H_2O + 2Cl_2 = O_2 + 4HCl$ zersetzt; Chlorsäure wird hier in äußerst geringer Menge gebildet. Im zerstreuten Tageslichte dagegen entsteht neben Sauerstoff viel unterchlorige Säure und Chlorsäure.

Seitdem verflüssigtes reines Chlor ein Handelsartikel geworden ist, sind die Eigenschaften des Chlors in diesem Zustande von größerem Interesse geworden. Nach einer Untersuchung von Knietsch (Lieb. Ann. 259, 100) ist flüssiges Chlor in dickeren Schichten gelb, mit einem Stich ins Orange. Er ermittelte die Dampfspannungen desselben von — 102° bis zu dem kritischen Punkte (+ 146°), sowie auch die specifischen Gewichte und Ausdehnungscoëfficienten bei verschiedenen Temperaturen, und stellte darüber folgende Tabelle auf:

Temperatur	Druck	Spec. Gew.	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient
— 102°	fest	—	
— 88°	37,5 mm Hg	—	
— 85°	45,0 " "	—	
— 80°	62,5 " "	1,6602	0,001 409
— 75°	88,0 " "	1,6490	
— 70°	118 " "	1,6382	
— 65°	159 " "	1,6273	
— 60°	210 " "	1,6167	
— 55°	275 " "	1,6055	
— 50°	350 " "	1,5945	
— 45°	445 " "	1,5830	
— 40°	560 " "	1,5720	
— 35°	705 " "	1,5589	
— 33,6°	760 " "	1,5575	
— 30°	1,20 Atm.	1,5485	0,001 793
— 25°	1,50 "	1,5358	
— 20°	1,84 "	1,5230	
— 15°	2,23 "	1,5100	
— 10°	2,63 "	1,4965	
— 5°	3,14 "	1,4830	
± 0°	3,66 "	1,4690	

Temperatur	Druck	Spec. Gew.	Mittlerer Ausdehnungs-coëfficient
+ 5°	4,25 Atm.	1,4548	0,001 978
+ 10°	4,95 "	1,4405	
+ 15°	5,75 "	1,4273	0,002 030
+ 20°	6,62 "	1,4118	
+ 25°	7,63 "	1,3984	0,002 190
+ 30°	8,75 "	1,3815	
+ 35°	9,95 "	1,3683	0,002 260
+ 40°	11,50 "	1,3510	
+ 50°	14,70 "	1,3170	0,002 690
+ 60°	18,60 "	1,2830	
+ 70°	23,00 "	1,2430	0,003 460
+ 80°	28,40 "	1,2000	
+ 90°	34,50 "		
+ 100°	41,70 "		
+ 110°	50,80 "		
+ 120°	60,40 "		
+ 130°	71,60 "		
+ 146°	93,50 " kritischer Punkt.		

Sechszehntes Capitel.

Die Darstellung des Chlors mittelst Braunstein.

Das Chlor kommt außerordentlich weit verbreitet in der Natur vor, in allererster Linie in Form von Chlornatrium, aus dem es noch heute zum allergrößten Theile dargestellt wird. Dem Chlornatrium in technischer Beziehung anzuschließen ist das Chlorkalium, insofern als erhebliche Mengen desselben behufs Darstellung von Potasche in Kaliumsulfat umgewandelt werden, wobei man die frei werdende Salzsäure, falls sie nicht als solche verwerthet wird, genau in derselben Weise wie bei Chlornatrium in Chlor überführen kann. Disponibel für die Darstellung von Chlor sind auch die Chloride der alkalischen Erden, von denen vor Allem das Chlormagnesium einerseits als Nebenproduct der Chlorkaliumfabrikation in sehr großen Mengen auftritt, andererseits auch in chemischer Beziehung die Abspaltung von freiem Chlor viel leichter als aus den Chloriden der Alkalimetalle erscheinen läßt. Dies hat seit vielen Jahren große Erwartungen hervorgerufen und außerordentlich zahlreiche Versuche veranlaßt, die jedoch, wie wir sehen werden, bisher keinen erheblichen bleibenden Erfolg gehabt haben.

In der Praxis erfolgt die Darstellung des Chlors, abgesehen von der in einem besonderen Abschnitte zu behandelnden Elektrolyse, so gut wie ausschließlich durch Vermittelung von Salzsäure, sei es, daß diese gleich in Gasform, so wie

sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz entsteht, in Chlor umgewandelt wird (Deacon's Verfahren u. A.), oder daß man sie erst durch Wasser condensirt und dann mit der flüssigen Salzsäure operirt. In allen Fällen wird zu diesem Zwecke der Wasserstoff der Salzsäure ihr durch ein Oxydationsmittel entzogen. Als dieses diente früher, abgesehen von weiter nicht praktisch gewordenen Versuchen mit anderen oxydirenden Substanzen, ausschließlich das Mangansuperoxyd, sei es in Form von natürlichem Braunstein, oder von „regenerirtem" Mangansuperoxyd („Weldon-Schlamm"). Dann kam die Oxydation durch Luftsauerstoff unter Zuhülfenahme von Contactsubstanzen auf (Deacon's Verfahren), dem andere mit atmosphärischer Luft arbeitende Verfahren folgten. Von anderen oxydirenden Agentien sei an dieser Stelle nur noch die Salpetersäure erwähnt.

Wir beschreiben in diesem Capitel die früher ausschließlich übliche Darstellungsweise des Chlors aus Braunstein und Salzsäure, welche auch heute noch überall da angewendet wird, wo man verhältnißmäßig kleine Mengen von Chlor zum directen Verbrauch bereiten muß, während für die Aufspeicherung von Chlor in fester Form zum späteren Gebrauche (als Chlorkalk, Chlorate u. dergl.) heute dieses alte Verfahren nicht mehr concurrenzfähig ist, abgesehen jedoch davon, daß man den Abgang an Mangan beim Weldon-Verfahren immer noch durch frischen Braunstein decken muß.

Der Braunstein.

Der sogenannte Braunstein ist meist ein Gemenge der folgenden Erze:

Pyrolusit, MnO_2 (Weichmanganerz, Graumanganerz, prismatisches Manganerz), mit 18,2 Proc. activem Sauerstoff.

Polianit ist ebenfalls MnO_2, aber sehr hart und von anderer Krystallform.

Hartmanganerz (Braunit), Mn_2O_3, mit 10,0 Proc. activem Sauerstoff, gewöhnlich als MnO, MnO_2 angesehen.

Braunmanganerz, Manganit, Glanzmangan, Acerdes, Mn_2O_3, H_2O. Varietäten: Varvicit und Newkirkit.

Hausmannit (Scharfmanganerz, schwarzer Braunstein), $Mn_3O_4 = 2MnO$, MnO_2, mit nur 6,95 Proc. activem Sauerstoff.

Psilomelan (Schwarzeisenstein), von complicirter Zusammensetzung.

Wad (Manganschaum), jedenfalls ein Zersetzungsproduct anderer Manganerze.

Eine mineralogische Beschreibung und viele Analysen dieser Erze finden sich in der ersten Auflage dieses Werkes, Bd. II, S. 723 bis 728, worauf hier verwiesen werden soll, da der natürliche Braunstein seit jener Zeit sehr an Interesse für die chemische Großindustrie verloren hat. Neuere Analysen finden sich von russischen Erzen im Polyt. Journ. **248**, 471, von transkaukasischen im Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 226, von chilenischen ebenda 1889, p. 676 (von J. und H. S. Pattinson), von den europäischen Fundorten im Bull. soc. chim. 1890 [3], **3**, 248, und 1893 [3], **9**, 497 (von Gorgeu).

Die meisten Braunsteine oder Manganerze überhaupt dienen heute nicht mehr zur Chlorfabrikation, sondern zur Flußeisenerzeugung, wobei nur ihr Gehalt an Mangan, nicht der an Sauerstoff in Betracht kommt.

Die wichtigsten Fundorte für Braunstein waren bis über die Mitte des Jahrhunderts hinaus in Deutschland: Ilmenau und Elgersburg in Thüringen, Ihlefeld im Harz, Gießen, Nassau, Siegen. Dieser Braunstein enthielt, abgesehen von reicheren Handstücken, meist nur um 60 Proc. MnO_2, so wie er an die chemischen Fabriken kam, und wurde seit 1860 allmälig immer mehr durch den reicheren Braunstein aus der spanischen Provinz Huelva verdrängt. Außerdem wurde Braunstein in England (Devonshire) und Frankreich (Romanèche) gefördert. Im Jahre 1868, um die Zeit der Einführung des Weldon-Verfahrens, betrug der Verbrauch von Braunstein für Chlorerzeugung in England etwa 54 000 Tonnen; durch die Einführung des Weldon- und Deacon-Verfahrens sank er ganz enorm, und betrug für die Darstellung von Chlor und mangansauren Salzen 1888 nur noch 7000 Tonnen (Pattinson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 677).

Seit den 80er Jahren kommt aber eine große Menge von mehr oder weniger reichen Manganerzen zur Verwendung in der Eisenindustrie, wobei es nur auf den Gehalt an Mangan selbst, nicht an Sauerstoff ankommt, und es ist aus den statistischen Mittheilungen nicht zu ersehen, um welche Art von Manganerz es sich handelt. Neue Fundorte sind erstanden, die massenhaft Manganerze produciren; in erster Linie Kaukasien und Chile, dann Neuseeland, Griechenland, Nordamerika, Canada, Australien.

In Chile findet sich Manganerz hauptsächlich in den Provinzen Atacama und Coquimbo. (Beschreibung des dortigen Bergbaues Chem.-Ztg. 1887, S. 1620.) In Rußland sind die Hauptfundorte im Kaukasus (ausführlich beschrieben in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 302) und hauptsächlich beim Dorfe Chiatur, District Scharopau, Provinz Kutais. In Transkaukasien begann die Förderung 1879 mit 871 Tonnen und war 1890 schon auf 182 468 Tonnen gestiegen; dies ist jetzt weitaus die größte Förderung auf der Erde.

Die Statistik der Manganerz-Förderung hat keinen großen Werth für die Chlor-Industrie, da, wie bemerkt, die für Eisenerzeugung dienenden, heute weit vorwiegenden Qualitäten nicht von den für Chlorerzeugung dienenden zu trennen sind. So verbrauchte z. B. Nordamerika, mit kaum nennenswerther Chlorerzeugung, i. J. 1893 über 60 000 Tonnen Manganerz, wovon 10 Proc. im Lande gefördert, 90 Proc. aus Rußland, Chili und Cuba eingeführt wurden. Die Förderungszahlen in den einzelnen Ländern schwanken ganz außerordentlich, und sei mit Bezug darauf auf Rothwell's Mineral Industry, Vol. II, p. 470 (New York 1894) verwiesen. Hier sollen nur die Productionen an Manganerz (aller Art) für 1892 gegeben werden:

		Mtr.-Tonnen
Oesterreich		4 558
Belgien.		16 775
Bosnien		7 944
Canada		105
Chile	ca.	50 000
Cuba	„	18 000
Frankreich	„	15 000

	Mtr.-Tonnen
Deutschland	32 891
England	6 175
Griechenland	11 716
Ungarn	1 304
Italien	1 243
Japan (1891)	3 249
Neu Seeland	529
Portugal	3 399
Rußland	113 081
Australien	861
Spanien	9 002
Schweden	7 832
Vereinigte Staaten	19 425

In England wurde an Braunstein (hauptsächlich in Devonshire) gefördert:

1888	4 342 Tonnen,
1889	8 852 "
1890	12 444 "
1891	9 632 "
1892	6 175 "

In Deutschland:

1888	28 710 Tonnen,
1889	45 167 "
1890	41 841 "
1891	40 325 "
1892	32 891 "

Alle Chemiker geben heutzutage dem Mangandioxyd die Qualität einer Säure, und sehen deshalb den Hausmannit als $2\,MnO, MnO_2$, den Braunit als MnO, MnO_2 an. Christensen (Journ. f. prakt. Chem. [2] 28) sucht jedoch zu beweisen, daß die Constitution des letzteren gleich der des Eisensesquioxyds sei. Spring und Lucion (Bull. soc. chim. 1890 [3] 3, 4; Berl. Ber., Ref. S. 1890, 223) kommen auf die Formel MnO, MnO_2 für das Mangansesquioxyd zurück, glauben aber, daß die Formel des Superoxyds nicht MnO_2, sondern Mn_2O_4, oder selbst $5\,(MnO_2) = 3\,MnO, Mn_2O_7$ sei.

Eine große Reihe von wichtigen Arbeiten über Mangandioxyd und andere Manganoxyde ist seit 1879 von Gorgeu ausgeführt worden; hier seien nur die neuesten derselben kurz erwähnt.

Gorgeu (Bull. soc. chim. 1888, 49, 757) hat künstliches Mangansuperoxyd durch Erhitzen von natürlichem Manganit (Acerdes) von Ihlefeld, Mn_2O_3, H_2O, sechs Stunden lang zwischen 275 und 310° erhalten; der active Sauerstoff stieg von 10,10 auf 18,10 Proc. (Theorie für MnO_2 18,40). Man muß bei einer Temperatur erhitzen, bei der das Hydratwasser nur langsam aus-

getrieben wird. Mit Braunit, Hausmannit, Psilomelan ꝛc. gelang dies nicht, ebenso wenig mit natürlichem Manganocarbonat. Er sieht den Polianit als ein directes Naturproduct, dagegen den Pyrolysit als ein Veränderungsproduct anderer Manganerze an.

Gorgeu beschreibt ferner die Darstellung von Mangandioxyd auf nassem Wege nach verschiedenen Methoden (Bull. soc. chim. 1890 [3], 4, 16). Er zeigt, daß dieses Oxyd, die „manganige Säure", sowohl als Anhydrid (Polianit und Pyrolusit), wie als Hydrat existirt und entschieden saure Eigenschaften hat, was übrigens auch durch seine zahlreichen früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand zur Evidenz erwiesen worden war. Diese Acidität äußert sich nicht nur gegenüber den freien Basen; vielmehr kann die manganige Säure, Kohlensäure, Essigsäure und selbst Schwefelsäure aus ihren Salzen verdrängen.

Eine weitere neue Arbeit über die Basicität des MnO_2 ist diejenige von Rousseau (Compt. rend. 116, 1060). In den normalen Salzen der manganigen Säure ist diese bivalent, also z. B. BaO, MnO_2, aber unter gewissen Umständen hat das MnO_2 auch eine größere Sättigungscapacität, so daß man die Verbindung $2CaO, MnO_2$ herstellen kann.

Der Handelswerth der einzelnen Sorten des Braunsteins für die Chlorbereitung hängt natürlich in erster Linie von dem „disponiblen" Sauerstoff ab, d. h. von demjenigen Sauerstoff, welchen sie über MnO hinaus enthalten, weil dieser mit Salzsäure Chlor giebt. In der Regel drückt man dies aber nicht in Procenten von Sauerstoff, sondern von Mangansuperoxyd aus, so daß z. B. reines Mangansesquioxyd berechnet wird, als ob es $MnO + MnO_2$ wäre, das rothe Manganoxyd als $2MnO + MnO_2$ ꝛc., wobei nur das MnO_2 gezählt wird, weil nur dieses Werth für Chlorbereitung hat. Wenn man also angiebt, daß ein Braunstein 60 oder 70 Proc. MnO_2 enthalte, so bedeutet dies nur, daß 100 Thle. davon ebenso viel Chlor entwickeln, als 60 resp. 70 Thle. reines MnO_2. Das MnO ist aber keineswegs gleichgültig, da es ebenfalls Salzsäure verzehrt, und ein zu großer Gehalt davon kann selbst ein sonst reines Manganerz für die Chlorbereitung werthlos machen, weil es zu viel Salzsäure verbraucht. Von den übrigen Bestandtheilen des gewöhnlichen Braunsteins sind einige verhältnißmäßig unschädliche Verunreinigungen, andere aber, wie das Eisenoxyd oder Eisenoxydul schädlich, weil sie Salzsäure verzehren; das Eisenoxydul außerdem, weil es Sauerstoff verbraucht. Selbst die unlöslichen Bestandtheile, wie Schwerspath und Kieselsäure, sind häufig sehr schädlich, weil sie in mechanischer Weise den Angriff der Salzsäure auf den Braunstein verhindern; man findet oft in den Chlorentwicklern ganze Knollen von mit Kieselsäure bedeckter Substanz, welche im Innern noch viel Braunstein enthalten. Am allerschlimmsten aber sind kohlensaure Erdalkalien, welche nicht allein Salzsäure binden, sondern neben dem Chlor noch Kohlensäure entwickeln, die bei der Chlorkalkfabrikation ungemein schädlich ist; in England werden Braunsteinsorten, die über 1 Proc. CO_2 enthalten, gar nicht mehr als handelswürdig für Chlordarstellung behandelt. Man kann solche Erze durch Pochen und Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit sauren Manganlaugen von den kohlensauren Erden größtentheils befreien; doch ist dies immer ein theurer Proceß. —

Auch der physikalische Zustand des Braunsteins ist keinesfalls gleichgültig für seinen Werth. Im Allgemeinen sind die weichen Sorten viel besser als die harten, weil sie sich leichter mit Salzsäure aufschließen und einen geringeren Ueberschuß derselben beanspruchen als die letzteren; es giebt Braunsteine von hohem Gehalt, aber von so dichtem Gefüge, daß sie nur durch einen unverhältnißmäßigen Aufwand von Salzsäure und Dampf aufzulösen sind, und daher für die Praxis nur geringen Werth haben.

Man muß darum bei dem Ankauf von Braunstein auf alle obigen Factoren achten. Der Salzsäure-Verbrauch wird gewöhnlich nicht besonders bestimmt, macht sich aber in der englischen Handels-Usance in folgender Weise geltend: Als Norm gilt für den deutschen (geringhaltigen) Braunstein ein Superoxydgehalt von 60 Proc. im trockenen Zustande; für jedes Procent darüber oder darunter bezahlt man eine gewisse Summe, gewöhnlich zwei Schilling die Tonne; unter 57 Proc. MnO_2 wird nicht angenommen. Für den spanischen und ähnliche Braunsteine gilt als Norm 70 Proc. MnO_2, mit einer Vergütung von $2^1/_2$ Schilling für das Procent auf und ab; als Minimum gilt hier 65 Proc. Der Preis des 70 procentigen Braunsteins steht weit höher, als wenn man ihn nach 60 procentiger Waare berechnete, eben wegen jenes Mehrverbrauchs an Salzsäure. Als Maximalgehalt an Kohlensäure gilt meist 1 Proc., manchmal nur $^1/_2$ Proc.

Werthbestimmung des Braunsteins.

Unter allen Umständen muß man in diesem bestimmen: die Feuchtigkeit, den activen Sauerstoff (ausgedrückt in Mangandioxyd) und die Kohlensäure. Zuweilen bestimmt man auch die Menge der zur Zusetzung nöthigen Salzsäure.

1. Feuchtigkeit. Fresenius hat bemerkt, daß der Braunstein seine hygroskopische Feuchtigkeit bei 100° sehr langsam und nicht ganz vollständig, bei 120° aber vollständig abgiebt. Ueber diese Grenze darf man nicht gehen, weil sonst auch chemisch gebundenes Wasser fortgeht. Er wendete daher einen eigenen Trockenapparat an, bestehend aus einer dicken, gußeisernen Scheibe, versehen mit einer Anzahl von Löchern, in die numerirte Messingpfännchen mit den Braunsteinproben eingesetzt wurden. Die englischen Fabrikanten, welche weitaus den meisten Braunstein verbrauchen, haben sich jedoch dieser Bestimmung nie gefügt, sondern haben immer darauf bestanden, daß die Feuchtigkeit bei 100° bestimmt, und der Gehalt an MnO_2 natürlich auch auf bei 100° getrockneten Braunstein berechnet werde (dies ist ein gewisser Vortheil für den Käufer, da man die höheren Procente mehr als im Verhältniß des Feuchtigkeitsverlustes bezahlen muß). In diesem Falle wird das feinst geriebene Pulver in dünner Schicht sechs Stunden lang oder besser bis zur Gewichtsconstanz auf 100° erwärmt und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

2. Activer Sauerstoff (Mangandioxyd). Man drückt bei den Analysen den activen Sauerstoff, d. h. denjenigen, welcher über den Oxydulsauerstoff hinausgeht und der daher mit Salzsäure Chlor entwickelt, stets in Procenten von Mangandioxyd aus. 1 Thl. activer Sauerstoff = 5,438 Thle. MnO_2. Zu seiner Bestimmung giebt es eine große Anzahl von Methoden.

Eine der ältesten ist die von Gay-Lussac, der den activen Sauerstoff durch Kochen des Braunsteins mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte und nach Absorption der Kohlensäure im Gaszustande maß; diese Methode wird wohl nirgends mehr angewendet. Am verbreitetsten war früher die Oxalsäure-Methode, ursprünglich von Berthier und Thompson angegeben, aber erst durch Fresenius und Will in genaue Form gebracht. Die Reaction ist dabei folgende:



$$MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Wenn man also den Braunstein mit Schwefelsäure und Oxalsäure erwärmt und das entweichende Gas durch eine Trockenvorrichtung gehen läßt, so ist der Gewichtsverlust ein Maß für den activen Sauerstoff, da 2 Mol. CO_2 immer einem Atom O oder einem Mol. MnO_2 entsprechen. Man muß natürlich die in dem Erze schon vorhandene Kohlensäure durch einen besonderen Versuch bestimmen, oder vor Einwirkung der Oxalsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure entweichen lassen, ehe man den Apparat wägt.

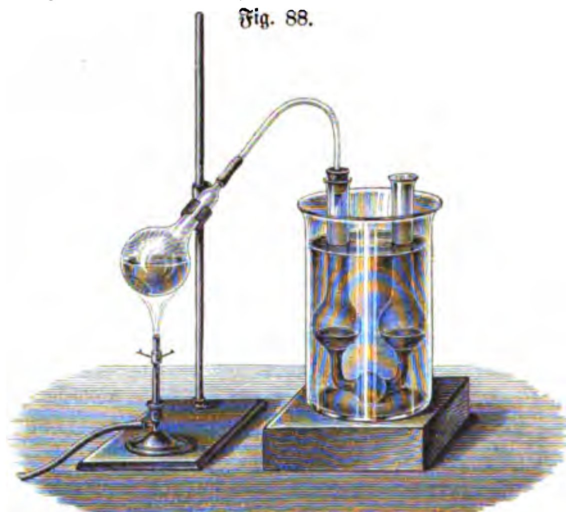
Man kann diese Methode auf verschiedenen Wegen ausführen. Meist geschah es in den bekannten, zum Zurückwägen behufs Bestimmung des Gewichtsverlustes bestimmten Apparaten, welche neben dem Entwickelungskölbchen noch eine mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium beschickte Trockenvorrichtung besitzen. Ein ganz zuverlässiges Wägen dieser ziemlich schweren Apparate, mit complicirter Glasoberfläche, ist kaum möglich; namentlich nach dem Erwärmen und Wiederabkühlen ist die der Glasfläche (auch im relativ trockenen Wagengehäuse) anhängende Feuchtigkeit nicht mehr dieselbe wie vorher. Auch kommt es leicht vor, daß das Gas nicht ganz völlig getrocknet entweicht. Die Ergebnisse dieser Methode fallen schon aus diesem Grunde ziemlich abweichend von einander aus, vor Allem in den Händen verschiedener Beobachter, und sie wird längst nicht mehr als eine Normalmethode betrachtet. Genauer wird sie, wenn man die Kohlensäure nicht durch Gewichtsverlust, sondern durch Absorption in Natronkalk u. dgl. bestimmt; aber auch hier existiren Fehlerquellen. Ein principieller Fehler ist es, daß härtere Braunsteinarten sich dabei trotz des feinsten Pulverisirens nur sehr langsam und nur mit Hülfe von längerem Erwärmen bis nahe zum Kochen aufschließen, wobei es fast unvermeidlich ist, daß etwas Wasser unabsorbirt fortgeht, mithin der Gehalt zu groß erscheint. Auch hat man ihr den Vorwurf gemacht, daß bei Anwesenheit von magnetischem Eisenoxyd, Fe_3O_4, welches nicht selten in Braunsteinen vorkommt, dieses nicht ganz oxydirt wird, während doch bei der Chlordarstellung erst alles Eisen in Sesquichlorid verwandelt werden muß, was sich auch in der Braunsteinprobe ausdrücken soll. Aus diesem Grunde verwarf der englische Verein der Sodafabrikanten 1869 die Fresenius-Will'sche Methode ganz und gar. Pattinson (Chem. News 21, 267) hat diesen Vorwurf als unbegründet nachgewiesen, da die niederen Eisenoxyde bei dieser Methode stets zu Fe_2O_3 oxydirt werden, zieht ihr aber doch wegen der sichereren Ausführung, namentlich bei harten Erzen, die Eisenmethode vor. Uebrigens soll man, wenn der angewendete Apparat Korkverbindungen enthält, diese mit Wachs oder Paraffin überziehen.

Eine andere Art der Benutzung derselben Reaction ist die Behandlung des Braunsteins mit einer bekannten Menge überschüssiger Oxalsäure und Zurücktitrirung des nicht verbrauchten Antheils der letzteren. Man braucht nur etwa 2 g höchst fein gepulverten Braunsteins mit 50 ccm Normal-Oxalsäure und 5 bis 6 ccm concentrirte Schwefelsäure zu erwärmen, bis das Verschwinden aller schwarzen Färbung des Sedimentes die völlige Zersetzung anzeigt, und kann dann gewöhnlich ohne Filtration, nur allenfalls nach einfacher Verdünnung mit Wasser, mit Chamäleonlösung bei 60° zurücktitriren, bis die rothe Färbung sich eingestellt hat; anderenfalls verdünnt man, ohne Filtriren, auf 250 cm und nimmt mit einer Pipette, ohne den Niederschlag aufzurühren, je zwei Portionen von 100 ccm der Lösung heraus, um sie mit Chamäleon zurückzutitriren. Von der dadurch angezeigten verbrauchten Oxalsäure entsprechen je 90 Thle. (als wasserfrei berechnet) 86 Thln. MnO_2, denn $MnO_2 + C_2H_2O_4 = 2CO_2 + MnO + H_2O$. Die durch diese Methode erzielten Resultate sind sehr gut (vergl. z. B. Paul, in Chem. News 21, 16).

Die Bunsen'sche Methode (Kochen mit concentrirter Salzsäure, Auffangen des entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfatlösung) ist diejenige, welche eigentlich der Verwendung des Braunsteins im Großen am meisten entspricht, da sie direct das durch ihn entwickelte Chlor mißt. Trotzdem ist sie in den Fabriken nicht beliebt, weil man mit ihr nicht unter einander stimmende Resultate erhalten haben will — wohl zum Theil nur ein Fehler der Manipulation, nicht der Methode. Freilich muß man absolut reines, jodsäurefreies Jodkalium anwenden, und auch in diesem Falle sind die Resultate nicht immer völlig genau. An und für sich giebt nämlich das Verfahren der Austreibung des Chlors und Auffangung in Jodkalium nicht so absolut richtige Zahlen, wie man gewöhnlich annimmt. Selbst wenn das verwendete Jodkalium und die Salzsäure vollkommen rein sind, d. h. beim Vermischen in der Kälte einige Zeit lang farblos bleiben, so wird doch etwas Jod ausgeschieden, wenn man die Säure in dem Bunsen'schen Apparate längere Zeit kocht und den Dampf in Jodkalinmlösung condensiren läßt, wie es ja bei der Analyse von Braunstein auch geschehen muß. Man findet, daß einige Tropfen Thiosulfatlösung nöthig sind, um die Jodkaliumlösung in der Vorlage farblos zu machen. Es ist also durchaus nothwendig, einen Vorversuch mit den Materialien zu machen, indem man etwa die gleiche Menge Salzsäure, wie man sie bei der wirklichen Braunsteinanalyse gebraucht, im Probeapparate einige Minuten kocht, auch ungefähr so lange, als es beim Braunstein nöthig ist, und das in der Vorlage ausgeschiedene Jod mit Normalthiosulfatlösung mißt; die erhaltene Zahl zieht man dann jedesmal bei der Analyse von Braunstein nach dieser Methode ab. Natürlich ist es besser, zwei oder drei solcher Vorversuche zu machen und das Mittel zu nehmen. Was die Form des Apparates betrifft, so ist die Fig. 88 (a. f. S.) gezeigte Form die bequemste, weil dabei keine Gefahr eines Zurücksteigens besteht. Um sicher zu gehen, daß kein Chlor unabsorbirt entweicht, kann man auch noch eine zweite derartige Vorlage anbringen, welche mit Jodkaliumlösung gefüllt ist, die man aber nicht zu entleeren braucht, wenn in ihr kein freies Jod ausgeschieden ist.

In allen diesen Fällen bringt man etwa 0,3 g Braunstein in den Kolben, welcher 50 bis 60 ccm fassen muß, setzt etwa 25 ccm reine rauchende Salzsäure zu und verbindet sofort seinen Hals mit dem Gasabführungsrohre. In die Vorlage hat man inzwischen eine concentrirte Jodkaliumlösung (25 bis 30 ccm) gebracht, und diese muß während der Operation durch Umgebung mit kaltem Wasser kühl gehalten werden. Die Entwickelung des Chlors beginnt sofort, sowie man die Flüssigkeit im Kolben mäßig erwärmt; man regulirt die Hitze so, daß der Chlorstrom nicht zu stark wird, damit kein Chlor unabsorbirt entweicht; zuletzt muß man aber lebhaft kochen, um alles Chlor mit den Wasser- und Salzsäuredämpfen überzutreiben. Wenn die Flüssigkeit im Kolben vollständig hellgelb geworden ist, entfernt man die Lampe; bei Anwendung des abgebildeten Apparates kann man dann einige Zeit ruhig stehen lassen, damit die Absorption des Chlors um so vollständiger eintritt. Man prüfe sofort nach Entfernung des Gasleitungsrohres durch den Geruch, ob noch in dem Entwickelungskolben Chlor vorhanden ist, in welchem Falle der Versuch nichts taugt.

Fig. 88.



Das übergetriebene Chlor scheidet in der Jodkaliumlösung sein genaues Aequivalent Jod aus, und dieses kann dann entweder durch Natriumthiosulfat oder durch Natriumarsenitlösung gemessen werden, wie es bei der Chlorometrie später erläutert werden wird. Nach der Gleichung:



$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl$$

entsprechen je 87 Thln. Mangandioxyd 71 Thle. Chlor oder 5 × 0,087 g = 0435 g MnO_2 würden 100 ccm einer Zehntelnormaljodlösung entsprechen; wenn man also 0,435 Braunstein zur Analyse verwendet, so ersieht man aus den zur Neutralisirung des ausgeschiedenen Jods verbrauchten Cubikcentimetern von Zehntelnormalthiosulfat- oder Arsenitlösung unmittelbar die Procente von MnO_2. Die Titrirung sollte sofort geschehen, da bei längerem Stehen die durch die mitgerissene Salzsäure frei gewordene Jodwasserstoffsäure sich unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

Am gebräuchlichsten, ganz allgemein in England, für Braunsteintitrirung ist die sogenannte Eisenmethode, welche von Levol und Poggiale vorgeschlagen worden ist. Sie beruht ganz auf demselben Princip, welches zur Bestimmung der Salpetersäure von Pelouze u. A. angewendet worden ist, näm-

lich auf der Oxydation von Eisenoxydul zu Eisenoxyd durch das von Braunstein entwickelte Chlor und Rückmessen des nicht oxydirten Eisenoxyduls. Man löst also einfach den Braunstein in Gegenwart einer bestimmten Menge eines Eisenoxydulsalzes, oder, was auf dasselbe herauskommt, von metallischem Eisen und Schwefelsäure auf, und titrirt mit Chamäleon zurück.

Die bequemste Form der Eisenmethode ist die folgende. Man wägt 1,0875 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in einen mit Bunsen'schem Kautschukventil versehenen Auflösungskolben, setzt hierzu 75 ccm (in drei Pipettenfüllungen à 25 ccm) von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, deren Titer mit derselben 25-ccm Pipette gegenüber der Halbnormal-Chamäleonlösung an demselben Tage genau ermittelt worden ist, verschließt den Kolben mit seinem Ventilstopfen und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des Erkaltens muß das Ventil gut schließen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit circa 200 ccm luftfreiem Wasser und titrirt mit Chamäleon bis schwach rosa. Die jetzt gebrauchte Menge wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jedes Cubikcentimeter 0,02175 g oder 2 Proc. MnO_2.

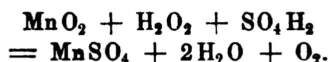
Eine ausgezeichnete Controle für obiges Verfahren bietet die galvanische Analyse durch Wasserstoffsuperoxyd[1]). Man kann hierzu ein „Azotometer" oder ein Nitrometer oder Gasvolumeter (Bd. I, S. 171) anwenden, in welchem Falle die letzteren beiden Instrumente mit dem Anhängefläschchen *a* (Fig. 89 a. f. S.) versehen werden. Zu diesem Zwecke füllt man das Gasmeßrohr *A* durch Heben des Niveaurohres, bis das Quecksilber an den Hahn *e*, also an den Nullpunkt der Scala tritt. Die abgewogene Menge des Braunsteins wird in den äußeren Raum des Fläschchens *a* geschüttet, wobei nichts in das auf dem Boden von *a* angeschmolzene innere Gefäß *b* gelangen darf, und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um Carbonate zu zersetzen. *b* selbst wird mit Wasserstoffsuperoxyd, dessen Gehalt man nicht zu kennen braucht, wenn nur ein Ueberschuß davon vorhanden ist, beinahe bis zum Rande gefüllt. Man setzt den noch an *c* hängenden Stopfen *f* dicht auf und gleicht den entstandenen Druck durch augenblickliches Lüften des Stopfens *e* aus; sollte dabei das Quecksilber in *A* etwas sinken, so bringt man es durch Heben des Niveaurohres, während *A* durch *e* mit der Außenluft communicirt, wieder auf den Nullpunkt. Beim Aufsetzen des Stopfens *f*, sowie beim späteren Schütteln ꝛc. faßt man das Fläschchen *a* nur am Halse mit Daumen und Zeigefinger, um seine Erwärmung zu verhüten; wenn man ganz sicher gehen will, läßt man es vor und nach der Operation in einer mit Wasser von der Zimmertemperatur gefüllten Schale einige

[1]) A. Baumann hat diese, von mir schon 1885 (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1872) u. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 8 beschriebene Methode nochmals beschrieben (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 75), ohne das mindeste wirklich Neue hinzuzufügen. Bei genauer Einhaltung der obigen Vorschriften treten die von Gorgeu (Bull. soc. chim. 1890, 3, 606) beobachteten Anomalien nicht auf.

Minuten stehen, bis etwaige Temperaturunterschiede ausgeglichen sind. Dann stellt man *e* so, daß *a* durch *c* mit *A* communicirt, wobei das Quecksilber immer noch auf Null bleiben muß, neigt das Fläschchen, so daß das Wasserstoffsuperoxyd aus *b* nach *a* läuft und schüttelt gut um, indem man, um unnöthigen Druck zu vermeiden, das Niveaurohr senkt. Nach fünf Minuten ist gewöhnlich die Gasentwickelung beendigt, was man schon daran sieht, daß das Quecksilber in *A* nicht mehr sinkt; die Farbe des Rückstandes in *a* muß hell sein, und es dürfen keine Körnchen mehr übrig bleiben. (Bei manchen sehr harten Braunsteinen gelingt trotz feinsten Pulverns die Zersetzung nicht in der Kälte, sondern erst durch längeres Erwärmen; diese werden besser nach 1. a) behandelt.) Die Reaction, für welche in *a* noch überschüssige Schwefelsäure vorhanden sein muß, ist:

Fig. 89.





$$MnO_2 + H_2O_2 + SO_4H_2 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2.$$

Man muß zu langes Schütteln vermeiden, weil sonst aus dem überschüssigen H_2O_2 spontan Sauerstoff entweicht (bei sauren Flüssigkeiten übrigens weit weniger als bei alkalischen).

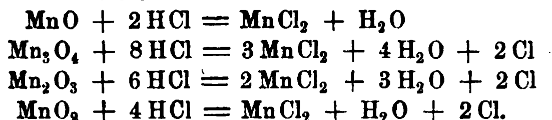
Daher wird sofort nach Ausgleich der Temperatur, wenn solche irgend erhöht war, zur Ablesung geschritten. Zu diesem Zwecke stellt man das Niveaurohr so, daß die Quecksilberkuppen in demselben und in dem Gasmeßrohre *A* genau in eine Ebene fallen, schließt Hahn *e* und liest im Falle eines gewöhnlichen Nitrometers das Gasvolum *A*, sowie Temperatur und Barometerstand ab, um mittelst der bekannten Tabellen das Gas auf 0° und 760 mm zu reduciren. Bei Anwendung des Gasvolumeters muß man verfahren, wie es Bd. I, S. 172 beschrieben ist, um das Gasvolum gleich soweit zu comprimiren, daß eine Reduction desselben unnöthig ist. Nur muß man beachten, daß das Gas in diesem Falle feucht gemessen wird, also das Reductionsrohr hierauf eingerichtet, oder sonst eine entsprechende Correctur gemacht wird. (Vergl. mein Taschenbuch für Soda-Industrie &c., 2. Aufl., S. 161.)

Jedes Cubikcentimeter des entwickelten, auf 0° und 760 mm reducirten Sauerstoffs entspricht 0,003897 g MnO_2. Wenn man sofort Procente ablesen will, so verwende man bei einem 50 ccm fassenden Instrumente 0,1948 g Braunstein (jedes Cubikcentimeter Sauerstoff = 2 Proc. MnO_2); bei 100 ccm fassenden 0,5945 g (1 ccm Sauerstoff = $^2/_3$ Proc. MnO_2).

3. Kohlensäure bestimmt man entweder dem Gewichte nach durch Austreiben mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure und Auffangen in

Natronkalk nach Fresenius oder Classen, oder besser und schneller nach Lunge und Marchlewski auf gasvolumetrischem Wege (Bd. II, S. 97).

4. Die Menge der zum Aufschließen des Braunsteins nöthigen Salzsäure wird ebenfalls bisweilen bestimmt, da sie für dieselbe Quantität von durch die Analyse angezeigtem Mangandioxyd bedeutend verschieden sein kann, je nach der Zusammensetzung des Erzes. Wenn z. B. die Analyse 60 Proc. MnO_2 anzeigt, so könnte alles dieses als wirkliches Mangandioxyd neben 40 Proc. Gangart vorhanden sein, und würde dann um sehr viel weniger Salzsäure zu seiner Zersetzung brauchen, als wenn neben 60 Proc. MnO_2 noch 40 Proc. MnO vorhanden wäre, welches Salzsäure consumirt, ohne Chlor zu geben. Dieses sind freilich beides Extreme, welche in der Praxis nie vorkommen, und im Großen und Ganzen genügt für die Bedürfnisse der Handelsgebrauch, welcher schon oben S. 245 erwähnt worden ist, wonach der Braunstein nicht nach dem directen Verhältniß seines Gehaltes an MnO_2, sondern nach einer bedeutend mehr ansteigenden Scala bezahlt wird, da ein reicherer Braunstein fast immer relativ weniger Salzsäure braucht als ein ärmerer. Die Oxyde des Mangans verhalten sich gegen Salzsäure wie folgt:



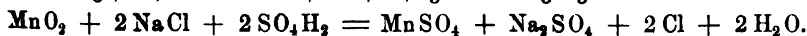
$$MnO + 2\,HCl = MnCl_2 + H_2O$$
$$Mn_3O_4 + 8\,HCl = 3\,MnCl_2 + 4\,H_2O + 2\,Cl$$
$$Mn_2O_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_2 + 3\,H_2O + 2\,Cl$$
$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + H_2O + 2\,Cl.$$

Außerdem können aber auch in dem Erze vorkommende Eisenoxyde Salzsäure beanspruchen, ohne daß sie dafür irgend etwas Chlor ausgeben. Von Carbonaten hier zu reden, ist kaum nöthig, da ein diese in erheblicher Menge enthaltendes Erz doch so gut wie werthlos ist.

Immerhin sollte man viel öfter, als dies gewöhnlich geschieht, die Menge der zur Zersetzung eines Braunsteins nöthigen Salzsäure bestimmen. Man thut dies am einfachsten in folgender Weise. Man löst in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabrik-Salzsäure, deren Gehalt durch Titriren ermittelt worden ist, anfangs in der Kälte, dann unter Anwendung von Wärme. Die erkaltete Lösung wird mit Normalnatronlauge versetzt, bis braunrothe Flecken von Eisenhydroxyd entstehen, welche sich beim Umschütteln und schwachen Erwärmen nicht mehr auflösen. Die hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen des Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte Menge der überschüssigen Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgezogen.

Die Salzsäure.

In der ersten Zeit wurde Chlor stets aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure dargestellt, wobei im Wesentlichen folgender Vorgang eintritt:



$$MnO_2 + 2\,NaCl + 2\,SO_4H_2 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,Cl + 2\,H_2O.$$

Man erhält also im Rückstande eine gemischte Lösung von Mangan- und Natriumsulfat, welche sehr schwer in irgend welcher Weise zu verwerthen ist.

Nur in der Kindheit der Sodafabrikation erlaubte es der sehr hohe Preis der Soda, die Chlorlaugen darauf zu verarbeiten, wie dies in der That z. B. bei Tennant in Glasgow um 1800 geschah (Mactear).

Diese Art der Darstellung findet man jetzt, abgesehen von Laboratorien, nur in ganz vereinzelten Fällen, wo man das gasförmige Chlor direct zum Bleichen benutzt und wo durch die Transportverhältnisse das Salz mit der Schwefelsäure billiger zu stehen kommt, als die äquivalente Menge Salzsäure. Dieser Fall tritt z. B. bei manchen Papierfabriken ein, welche sich der Gasbleiche bedienen, wird aber immer seltener.

Sobald durch den Aufschwung der Sodafabrikation größere Quantitäten von Salzsäure disponibel wurden, ging man sofort zu dieser über, und sie war denn auch bis auf die neueste Zeit die alleinige Quelle des Chlorkalks, der Chloralkalien und des chlorsauren Kalis, welche sich im Handel finden. Erst in den letzten Jahren sind das Chlormagnesium und die Elektrolyse der alkalischen Chloride dazu gekommen.

Was die Qualität der Salzsäure betrifft, so handelt es sich um ihre Concentration und um ihre Verunreinigungen.

Die Concentration der Salzsäure ist unter allen Umständen ein wichtiges Moment für die Chlorfabrikation, am wichtigsten bei derjenigen aus natürlichem Braunstein, weil dieser, vor allem die härteren Sorten desselben, sich durch verdünnte Salzsäure gar nicht aufschließen läßt, selbst in der Hitze. Wenn daher von dem in der Lösung befindlichen HCl ein gewisser Theil zur Bildung von $MnCl_2$ und von freiem Chlor aufgebraucht ist, so hört die weitere Wirkung auf, obwohl noch ganz beträchtlich freies HCl vorhanden ist. Bei gewöhnlichem, weichen Braunstein wird die untere Grenze, bis zu der die Entwickelung von Chlor noch irgend rentabel ausgeführt werden kann, dann zu setzen sein, wenn die Flüssigkeit noch 5 Proc. HCl enthält; bei härterem, stückigem Braunstein wird man oft genug schon bei 7 oder selbst 8 Proc. HCl aufhören müssen, weil die Entwickelung des Chlors selbst beim Kochen zu langsam wird. Es liegt nun auf der Hand, daß wir die Salzsäure unvergleichlich besser ausnutzen, wenn wir dieselbe Menge HCl in wenig Wasser, als wenn wir sie in viel Wasser gelöst zur Wirkung bringen. Um die Betrachtung nicht zu compliciren, wollen wir zunächst von der Verdünnung durch Dampfwasser absehen. Gesetzt, wir beginnen mit einer Salzsäure von 36 Proc. und arbeiten bis auf 6 Proc. herunter, so haben wir gerade $^5/_6$ der Säure ausgenutzt und verlieren $^1/_6 = 16^2/_3$ Proc. Hätten wir aber mit Säure von 24 Proc. begonnen, wie sie beim Flammofenproceß (Bd. II, S. 149) oft genug gewonnen wird und in Ost-England früher sehr allgemein war, so nutzen wir nur $^3/_4$ aus und verlieren $^1/_4 = 25$ Proc. Hätten wir aber, was in der Praxis viel häufiger vorkam, die Säure nur bis 8 Proc. ausgenutzt, so war das Verhältniß noch ungünstiger für den zweiten Fall. Wir verlieren dann nämlich im ersten Falle $^8/_{36} = 22{,}2$ Proc., im zweiten aber $^8/_{24} = 33$ Proc.

Die Ausnutzung der Säure kann viel weiter getrieben werden, wenn man mit dem in Form von Schlamm auftretenden „regenerirten" Braunstein (Weldon-Schlamm) arbeitet, wie wir sehen werden; hier ist also die Erreichung einer

möglichst hohen Concentration nicht so wichtig, wie bei natürlichem Braunstein, übt aber immerhin auch hier noch einen entschieden günstigen Einfluß auf die Ausbeute an Chlor aus.

Die Verunreinigungen der Salzsäure sind bei deren Verwendung für Aufschließung von natürlichem Braunstein ohne Bedeutung. Eisen, Arsen u. s. w. sind stets in quantitativ unwesentlicher Menge vorhanden und stören die Chlorentwickelung nicht. Quantitativ in Betracht käme nur die Schwefelsäure, aber diese stört gerade nicht im mindesten, da sie einfach einen Theil der Salzsäure ersetzt, welche sich mit dem Mangan verbindet; es entsteht also etwas Mangansulfat neben Manganchlorür. Selbst 2 bis 3 Proc. Schwefelsäure, wie sie in der Ofensäure manchmal vorkommen, sind deshalb in diesem Falle unschädlich.

Ganz anders liegt es, wenn die Salzsäure für das Weldon- oder Deacon-Verfahren angewendet wird; hier ist die Schwefelsäure allerdings sehr schädlich, wie bei den betreffenden Capiteln ausgeführt werden wird.

Wir müssen uns vor Augen halten, daß selbst unter Verhältnissen, wie sie in der Praxis nie vorkommen, nämlich bei Anwendung von reinem Mangandioxyd und bei vollständiger Ausnutzung der Salzsäure, nach der Gleichung:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O$$

nur 50 Proc. des Chlors der Salzsäure in freien Zustand übergeht. Bedenken wir, daß in der Praxis mindestens $1/_6$ der Salzsäure ungenutzt im Rückstande bleibt, so kommen wir auf eine Ausnutzung als freies Chlor von höchstens 42 Proc. Aber auch diese Zahl ist viel zu hoch, erstens wegen der Verdünnung der Säure durch Dampfwasser, zweitens weil man nie mit reinem MnO_2 arbeitet, sondern immer einen Ueberschuß von MnO, daneben oft genug noch Eisenoxyd u. s. w. aufzulösen hat. In der Praxis werden also bei dem Braunsteinverfahren selbst bei guter Ausführung nur 30 bis 33 Proc. des Chlors der Salzsäure ausgenutzt.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Braunstein bildet sich in der Kälte eine kaffeebraune Flüssigkeit, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur, weit mehr aber beim Erhitzen, Chlor abgiebt und beim Kochen unter Entbindung alles überhaupt gebildeten freien Chlors in hellgelbe Farbe (bei eisenhaltigem Braunstein) übergeht. Die braune Flüssigkeit enthält ein höheres, sehr wenig stabiles Chlorid des Mangans. Nach den meisten früheren Annahmen ist dies $MnCl_4$, was auch Fisher (Journ. Chem. Soc. 1878, p. 409) bestätigt, wogegen Pickering (Ebend. 1879, p. 654) die Formel Mn_2Cl_6 annimmt. Berthelot (Compt. rend. 91, 251) hat diese Lösung genauer untersucht. Die Lösung wird nur durch Kochen vollständig entfärbt; verdünnt man sie mit viel Wasser, so trübt sie sich und scheidet ein Hydrat des Mangandioxyds ab, welches auch immer die Zusammensetzung des in Salzsäure gelösten Manganoxyds gewesen sein mag. Vermuthlich ist aber die braune Verbindung doch nicht einfach eine Lösung von $MnCl_4$, sondern zu ihrer Bildung gehört auch Salzsäure, denn eine Lösung von $MnCl_2$ nimmt beim Einleiten von Chlor bei 12° nur halb so viel Chlor wie reines Wasser auf. Die Reaction ist von Gleichgewichtserscheinungen begleitet, auf die sowohl die Concentration der Salzsäure,

wie die Temperatur von Einfluß sind. Ein Mangandioxyd, das sich in concentrirter Salzsäure völlig löst, giebt bei der Suspension in verdünnter (1,6 proc.) Salzsäure schon in der Kälte Chlor unter Bildung einer braunen Lösung, aber die Reaction bleibt sehr unvollständig. Die braune Flüssigkeit enthält wahrscheinlich ein leicht zersetzliches, perchlorirtes Manganchlorhydrat:



$$HCl_3 + n\,MnCl_2, \text{ oder } MnCl_4 + n\,HCl.$$

Vernon (Proc. Chem. Soc. 1890, p. 58) hat nachgewiesen, daß die experimentellen Angaben Pickering's durchaus unrichtig sind, und die Annahme einer Verbindung Mn_2Cl_6 definitiv fallen gelassen werden muß; die Formel kann nur $MnCl_4$ sein.

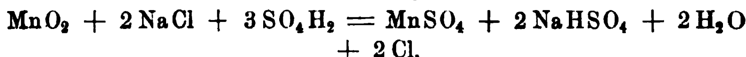
Die Chlorentwickler. Entwickelung aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure.

In der ersten Periode der Chlorkalkfabrikation, als die Salzsäure noch nicht billig genug war, wurde das Chlor aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure entwickelt. Wenn die Materialien nach den theoretischen Verhältnissen gemischt werden, also



$$MnO_2 + 2\,NaCl + 2\,SO_4H_2,$$

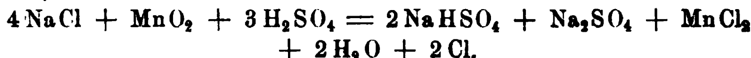
so muß man bei der Zersetzung eine sehr hohe Temperatur anwenden, indem sich anfangs saures Natriumsulfat ($NaHSO_4$) bildet und nur die Hälfte des Chlors frei wird; man muß daher entweder die Temperatur über 120° steigern, was in der Praxis schwer zu erreichen ist, da man nicht mehr mit Wasserdampf auskommt, oder man muß, um sämmtliches Chlor des Salzes zu erhalten, mehr Schwefelsäure anwenden, nach der Gleichung:



$$MnO_2 + 2\,NaCl + 3\,SO_4H_2 = MnSO_4 + 2\,NaHSO_4 + 2\,H_2O + 2\,Cl.$$

Dies vertheuert natürlich wiederum die Darstellung des Chlors. Nach den Atomgewichten würde letzteres Verhältniß 87 Thln. Mangansuperoxyd, 117 Thln. Chlornatrium und 297 Thln. Schwefelsäure entsprechen, welche 71 Thle. Chlor liefern; da man aber mit unreinen Materialien arbeitet, so nimmt man etwa 1 Thl. Kochsalz, 1 Thl. gepulverten Braunstein und $2^1/_2$ Thle. Schwefelsäure, welche vorher mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, oder gleich als Kammersäure angewendet wird.

Nach Klason (Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 334) würden bei dem eben angeführten Mischungsverhältnisse nur 71 Proc. des Chlors frei. Der wirkliche Reactionsverlauf werde durch eine ganz andere Formel ausgedrückt, nämlich:

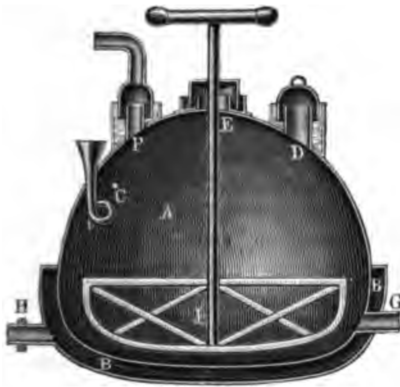


$$4\,NaCl + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl,$$

entsprechend (bei 90proc. Braunstein) 5 Thle. Braunstein, 11 Thle. Kochsalz, 14 Thle. concentrirter Schwefelsäure, mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt. Man erhält 95 Proc. von der berechneten Chlormenge, und das angegebene Mischungsverhältniß ist auch das billigste.

Zur Darstellung des Chlors mit Kochsalz und Schwefelsäure dienten gewöhnlich bleierne Apparate, etwa von der Form, wie sie in Fig. 90 abgebildet ist. Ihr Haupttheil ist eine bleierne, blasenförmige Retorte *A* (woher auch in England der Ausdruck „still" = Blase für alle Chlorentwickler stehen geblieben ist); der untere Theil derselben ist mit einem eisernen Mantel *BB* umgeben, welcher ein wenig von der Blasenwand absteht, so daß man durch in dem Zwischenraume circulirenden, durch das Rohr *H* eingeführten Dampf die Blase erwärmen kann. Zuweilen wurde auch der untere Theil der Blase zur directen Heizung mit Feuer eingerichtet, indem man ihn als eine Schale aus Gußeisen construirte, deren oberer Rand mit einer Nuth versehen war, um den bleiernen Obertheil einkitten zu können. In diesem letzteren ist die Beschickungsöffnung *D* für den Braunstein, das Trichterrohr *C* für die Salzsäure, das Ausführungsrohr *P* für das Chlorgas und die Oeffnung *E* für die senkrechte Welle des Rührapparates *J*. Alle Oeffnungen sind in der in der Figur angegebenen Weise mit Wasserverschlüssen gedichtet, welche natürlich tief genug sein müssen, damit der größte Druck, welchen das Gas durch Reibung in den Leitungen und sonstige Widerstände erfährt, es nicht aus den Verschlüssen hinaustreiben kann. Solche Wasserverschlüsse werden überhaupt bei der Chlorentwickelung regelmäßig ausgeführt, weil die meisten anderen Verschlüsse wegen der raschen Zerstörung der Schrauben nicht anwendbar sind. Das Rohr *G* dient zum Ablassen des Blaseninhaltes nach beendeter Operation.

Fig. 90.



Wie es scheint, wurden mehrere Jahrzehnte hindurch ausschließlich solche bleierne Chlorentwickler angewendet, welche ungemein vielen Reparaturen ausgesetzt sind und bald zu Grunde gehen; bei Anwendung von flüssiger Salzsäure sind sie überhaupt gar nicht zu gebrauchen, weil diese in der Hitze das Blei rasch auflöst. Als Verbesserung patentirte daher Morfitt 1828 (Nr. 5739) die Ausfütterung der bleiernen Retorten mit glasirtem Steinzeug. Eine viel wichtigere Verbesserung war die von Gamble (Patent Nr. 8000, 1839). Er ließ das Blei ganz fort, außer für den Deckel, und wendete tiefe, topfähnliche Steinzeuggefäße an, mit einem 75 mm abstehenden gußeisernen Mantel; in dem Zwischenraume circulirte heißes Wasser, heiße Salzlösungen oder Dampf. Das Steinzeuggefäß verjüngte sich von oben nach unten und war unten mit einem Auslaßrohr versehen; sein oberer Rand war wieder etwas nach innen eingezogen, so daß man das Blei des Deckels darum herumbiegen und durch einen eisernen Reif dichten konnte; zwischen Blei und Steinzeug kam ein Oelkitt. Auch diese Entwickler waren mit Rührwerk versehen, konnten also für gemahlenen Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure, oder auch für Braunstein und Salzsäure angewendet werden,

da der Bleideckel wesentlich nur mit Chlorgas, nicht mit Salzsäure in Berührung kam.

Auch die unten zu beschreibenden, ganz aus Steinzeug u. dergl. bestehenden Apparate kann man, wenn man will, zur Erzeugung von Chlorgas mit Kochsalz und Schwefelsäure anwenden, doch müssen bei Abwesenheit von Rührern das Kochsalz und der Braunstein fein gemahlen und gut gemischt sein.

Wurster (Fischer's Jahresber. 1887, S. 540) beschreibt Chlorentwickler für Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure, bestehend aus einem Gußeisenkessel mit Ablauf und cylindrischem bleiernen Aufsatz als Steigraum. Das Eisen soll nur langsam angegriffen werden, so lange Braunstein im Ueberschusse ist.

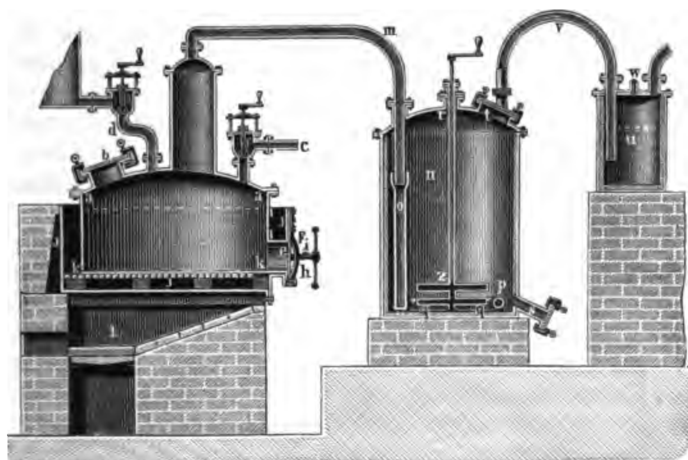
Der bei dieser Art der Chlordarstellung bleibende Rückstand, die gemischte Lösung von Mangansulfat und Natriumsulfat, ist fast werthlos und, wie schon früher bemerkt, kann man nur noch in seltenen Fällen auf diese Weise operiren. Auch ist das Mahlen des Braunsteins kostspielig. Im Großen wendet man schon längst nur Salzsäure und Braunstein an, was freilich meist nur in den Sulfatfabriken möglich ist, weil die Verpackungs- und Transportkosten der Salzsäure sie ganz außer Verhältniß zu ihrem Werthe vertheuern, und eine fabrikmäßige Darstellung von Chlorkalk 2c. daher nur da möglich ist, wo die Salzsäure selbst erzeugt wird. Einen Uebergang zu dieser Art der Chlordarstellung bildet das Verfahren, wonach man mit Kochsalz und Schwefelsäure, aber in zwei getrennten Gefäßen oder in einem Gefäße mit zwei Abtheilungen arbeitet; in der ersten entwickelt man Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure als Gas und läßt dies in die zweite Abtheilung streichen, worin Braunstein in Wasser vertheilt liegt. Dabei könnte man freilich den Rückstand aus der ersten Abtheilung auf (saures) Natriumsulfat benutzen; aber die Zersetzung ist sehr unvollständig und der Apparat mithin unpraktisch.

Nach Wagner's Jahresber. 1857, S. 105 soll Clément einen Apparat nach diesem Principe vorgeschlagen haben (wann?).

Maugham (Patent Nr. 7039, 1836) war wohl der Erste, welcher die bei der Zersetzung von Kochsalz durch Schwefelsäure entstehende Salzsäure direct auf Braunstein einwirken ließ; dieser war in Stücken in einem senkrecht stehenden Cylinder mit einem Roste etwas über dem Boden enthalten und wurde durch Wasser fortwährend feucht erhalten. Der Cylinder war in einem äußeren Mantel eingeschlossen, in welchem Dampf circulirte, um die Temperatur stets auf mindestens 55° zu erhalten. Das Salzsäuregas geht oben hinein, das Chlorgas kommt unten heraus und soll nachher gewaschen und dann in Platinröhren [!] zur Rothgluth gebracht werden, worauf es abgekühlt und in die Absorptionskammern geleitet wird. Ein Apparat nach demselben Princip wurde von Seybel in England 1842 (Nr. 9310) patentirt; die Fig. 91 macht ihn deutlich. *aa* ist eine bleierne Retorte, in welcher Kochsalz mit Schwefelsäure zersetzt wird; *b* ist das Mannloch zum Eintragen des Salzes; *c* ein zum Kamin führendes Rohr, welches während der Zersetzung durch ein Ventil geschlossen wird; *d* ein Rohr mit Ventil zum Einlassen der Schwefelsäure; *e* Ablaßrohr für das Natriumbisulfat, bedeckt mit einem Bleideckel, der durch den eisernen Rahmen *F*, die Schraube *h* und den Bügel *i* festgehalten wird. *jj* ist ein eisernes Oelbad mit durchlochten falschen

Boden *kk* als Unterlage für das Gefäß *aa*; *l* die Feuerung; die Hitze in *aa* sollte nicht 166° überschreiten. Die Beschickung besteht aus 1000 kg Salz und 1500 kg Schwefelsäure von 1,71 Vol.-Gew. Die Salzsäure entweicht durch *m* in das Braunsteingefäß *n*, welches mit Chamottesteinen ausgefüttert ist. Das Rohr *m* setzt sich in ein solches *o* von Steinzeug fort, und dieses geht in einen hohlen Ring *p* mit verschiedenen kleinen Löchern bei *qq* über, durch welche das Salzsäuregas unter das Niveau des Wassers und Braunsteins geführt wird. Der Braunstein wird von Zeit zu Zeit durch einen eisernen, mit Blei überzogenen Rührer *z*, der in der Stopfbüchse *r* geht, umgerührt. *s* ist die Ablaßöffnung, *t* Mannloch, *v* Gasrohr, um das Chlor durch das Waschgefäß *u* mit Wasser und etwa 5 kg Braunstein zu waschen; durch *w* kann das Waschwasser mit einem Heber abgezogen werden. Die Beschickung von *n* besteht aus 350 kg Braunstein von 62 Proc. und 550 bis 600 kg Wasser und wird in 15 Stunden abgearbeitet.

Fig. 91.



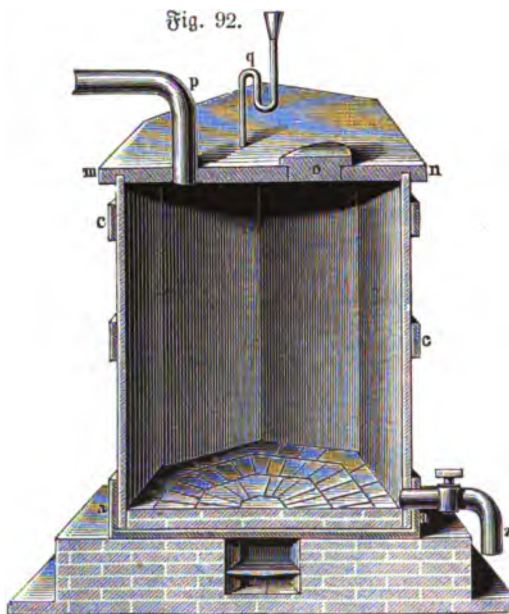
Die vielen praktischen Schwierigkeiten bei diesem Apparate liegen auf der Hand; er ist wohl kaum je über das Versuchsstadium hinausgekommen.

Dasselbe Princip wird noch einmal von Mond patentirt (Nr. 2147, 1856); dieser wendet ein Braunsteingefäß mit durchlöchertem Losboden an; dann nehmen Baggs und Simpson noch einmal ein Patent darauf (Nr. 1475, 1862).

Dormer (Engl. Pat. Nr. 5225, 1889) zersetzt Braunstein mit einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure, um sämmtliches Chlor des HCl frei zu machen, während das Mangan in Sulfat übergeht. Um letzteres für die Regeneration verwenden zu können, wird es mit Chlorcalcium zu Gyps und Manganchlorür umgesetzt und dieses durch das Weldon-Verfahren zu Dioxyd regenerirt. Der Erfinder [!] dieses Verfahrens weist darauf hin, daß die einzigen Extrakosten für vollständige Umwandlung der Salzsäure in Chlor durch die Schwefelsäure verursacht würden [allerdings!].

Chlorentwickelung aus Braunstein und Salzsäure.

Die Chlorentwickelung aus Braunstein und Salzsäure kann nur gut in steinernen oder steinzeugnen Gefäßen vorgenommen werden. Anfangs baute man diese öfters nach der Form, wie sie Fig. 92 zeigt. (Nach Knapp's Chem. Technol., 3. Aufl. I, 2, 484, wo diese Form den englischen Fabriken gegen Ende der dreißiger Jahre zugeschrieben wird, während englische Quellen sie den Deutschen zuschreiben.) Sie sind aus acht steinernen Platten zusammengesetzt, die von unten durch ein gußeisernes Bodenstück mit aufstehendem Rande *a*, in der Mitte durch Reifen *cc* und oben durch den Steindeckel *mn* zusammengehalten werden. Zum Schutze des eisernen Bodens gegen die Säure pflasterte man diesen mit einer doppelten Lage feuerfester Steine. Die Oeffnung *o* dient zum Eintragen des Braunsteins, *q* zum Eingießen der Salzsäure, *p* zur Abführung des Chlorgases, *z* zur Entleerung der Rückstände. Eine kleine Feuerung unter dem eisernen Boden, wie in der Abbildung, oder ein Dampfmantel dient zur Erhitzung. Diese Apparate sollen nach Knapp manchmal mit Gewalt explodirt sein, was übrigens durchaus nicht in ihrer Construction begründet ist, und bei zu großem Drucke bei jeder Construction vorkommen kann; auch ist das Dichthalten der Fugen hierbei nicht schwieriger, als man es sonst gewohnt ist; dagegen kann man gern glauben, daß die Pflasterung des eisernen Bodens diesen nicht vor rascher Zerstörung durch durchsickernde Säure schützte, und daß die Erwärmung des Apparates bei dem Fehlen eines Dampfrohres oder passenden Mantels sehr unvollkommen und mithin die Chlorentwickelung sehr langsam war. Da ein Rost fehlt, so muß man sehr viel Braunstein verloren haben, um so mehr, als keine Rührvorrichtung vorhanden ist, also Braunstein in Pulver sehr schlecht anzuwenden war; doch scheint man gerade dieses gethan zu haben.



Ganz unbrauchbar ist der von Boyd (Nr. 1359, 1853) patentirte Chlorentwickler aus Gußeisen mit einem Futter aus Chamotteziegeln und einem Mörtel aus Pfeifenthon, gemahlenem Pech, Sand und Leinölfirniß.

Ein weit besser eingerichteter Chlorentwickler ist der in Fig. 93 dargestellte (nach Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl., 2, 83).

Der aus Sandsteinblöcken durch Aushöhlen gefertigte Apparat ist etwa 2 m hoch und 1 m weit und wird deshalb in zwei Stücken *A* und *B* gemacht, welche in der Mitte durch einen mit Thon-Oelkitt gedichteten Falz verbunden sind. *A* ist ein Cylinder mit Boden; bis 15 cm über diesem ist die Dicke des Steines etwas beträchtlicher gelassen, so daß hier im Innern des Entwicklers ein Vorsprung von 5 cm entsteht, auf welchem die durchlöcherte Platte *C* ruht, die zur Aufnahme des Braunsteins (in Stücken) dient. *D* ist das Dampfrohr aus Sandstein, durch *E* mit der Hauptleitung verbunden; der Dampf kann erst unter dem Doppelboden entweichen und wird durch dessen Löcher gut vertheilt. Der Deckel *aa* dieses Apparates ist aus Blei (Stein wäre jedenfalls viel besser) und hat Oeffnungen für das Chlorgasrohr *F*, das Mannloch *G*, das Salzsäure-Trichterrohr *H* und das Dampfrohr *E*. Die mit einem Holzstopfen verschlossene Oeffnung *J* dient zum Ablassen der Manganlauge.

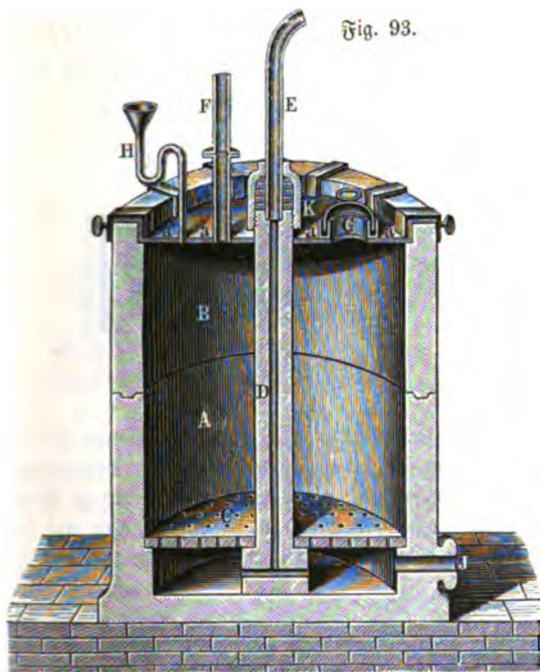


Fig. 93.

Eine eigenthümliche Form von Chlorentwicklern wurde von Lee (Nr. 9041, 1841) in England patentirt. Sie bestanden aus flachen Steintrögen, überspannt mit flachen Ziegelgewölben in Backofenform; unten standen die Tröge hohl, und die Erhitzung fand durch ein Flammfeuer statt, welches die Deckgewölbe von oben bestrich. Um diese gasdicht zu machen, wurden sie mit einer Mischung von feuerfestem Thon, gemahlenen Chamotteziegeln und Kochsalz bedeckt. Augenscheinlich wendete man hier noch gemahlenen Braunstein an und suchte ein Springen des Bodens durch Erhitzung von unten zu vermeiden; aber die Erhitzung muß auf diesem Wege sehr unvollkommen gewesen sein und diese Form der Apparate wurde bald wieder aufgegeben. Dies geht schon daraus hervor, daß ein Socius von Lee, W. W. Pattinson (Nr. 11 290, 1846) eine neue Form von Chlorapparat patentirte, welche durch ein weiteres Patent (Nr. 14 056, 1852) vervollkommnet wurde und in dieser Form in der Fabrik zu Felling bei Gateshead so lange im Gebrauch war, bis das Weldon'sche Verfahren ein-

geführt wurde. Dieser Apparat zeigt schon sämmtliche Theile der neueren Chlorentwickler und ist außerdem noch in specieller Weise gegen das Zerspringen und gegen zu große Verdünnung durch condensirten Dampf gesichert. Die Figuren 94 und 95 zeigen seine ältere Construction. *aa* ist die kreisrunde Blase aus Stein, *b* ihr Deckel, *c* Mannloch, *d* Chlorgas-Rohr, *i* falscher Boden (Rost), *e* und *g* Oeffnungen im Deckel zum Einlassen von Säure und zum Probiren für den Flüssigkeitsstand, *j* eine Oeffnung für das steinerne Dampfrohr *h*, *ff* doppelter eiserner Dampfmantel zur äußeren Erhitzung. In der späteren Con-

Fig. 94.

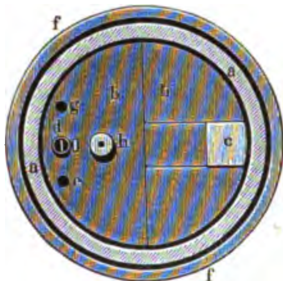
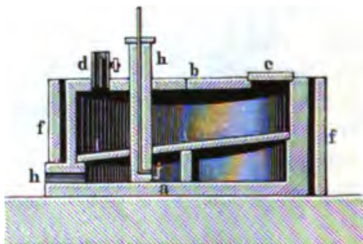
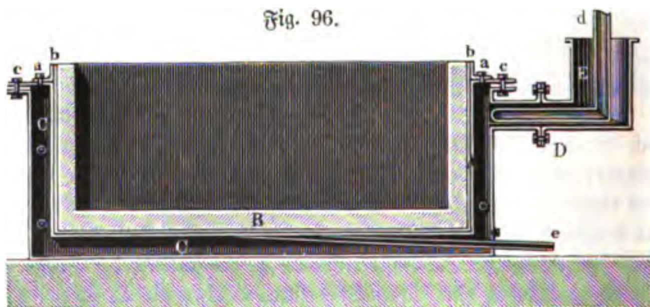


Fig. 95.



struction, Fig. 96, ist der innere Eisenmantel *A* von einer Anzahl von Löchern durchbohrt; das Steingefäß *B* erhebt sich 15 cm höher und ist in dem hervorragenden Theile von dem Einsenringe *aa* umgeben, welcher noch einige Millimeter Spielraum *b* als Dichtungsfuge hat und mit seinem Flansch auf den Flanschen der Eisenmäntel *A* aufgeschraubt ist. Durch Kautschukringe und ge-

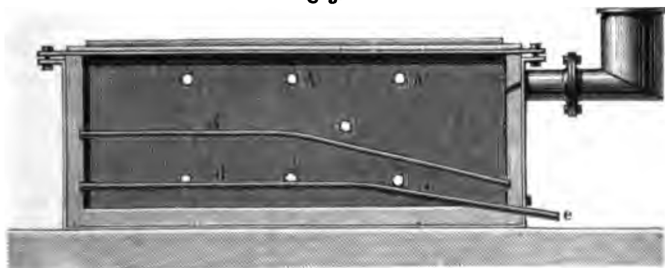
Fig. 96.



schmolzenes Blei werden die Dichtungsfugen ausgefüllt. In Communication mit dem Zwischenraume zwischen dem Stein und dem Eisenmantel und dessen innerem Raume *C* selbst steht das kleine Eisenreservoir *E*, vermittelst der Verbindung *D*; das Dampfrohr *d*, welches sich in mehreren Windungen um den Steintrog herumlegt und bei *e* austritt, wie es die Fig. 97 zeigt, welche den Mantel ohne den Steintrog darstellt, dient zur Erhitzung. In das Gefäß *E* wird erhitzter und zu Pechconsistenz verdickter Steinkohlentheer eingegossen, bis der ganze Raum *CC* gefüllt ist, und dann durch die Dampfröhren fortwährend warm gehalten, wodurch eine äußere Heizung des Entwicklers bewirkt, und zugleich dessen Zer-

springen in Folge der gleichförmigen Erwärmung verhindert wird; selbst wenn das innere Steingefäß einen Sprung hat, kann man noch ruhig damit fortarbeiten, da die Säure durch den Theer am Auslaufen verhindert wird. Diese Construction wird jedoch namentlich durch die Nothwendigkeit, das innere Gefäß aus einem ganzen Steinblock auszuarbeiten, vertheuert, und hat sich deshalb außerhalb jener Fabrik wenig verbreitet.

Fig. 97.



Nach Lister's Patent Nr. 69, 1854 soll man in der Wandung des Chlorentwicklers selbst spiralige Canäle aussparen, um Heizung durch Dampf oder erhitzte Luft zu bewirken — eine unpraktische Construction.

In mehreren deutschen Fabriken fanden sich die von Varrentrapp (Artikel „Chlorkalk" in Liebig's Handwörterb. d. Chemie) beschriebenen Chlorentwickler, welche in Fig. 98 dargestellt sind. *A* ist ein viereckiger Kasten, bestehend aus

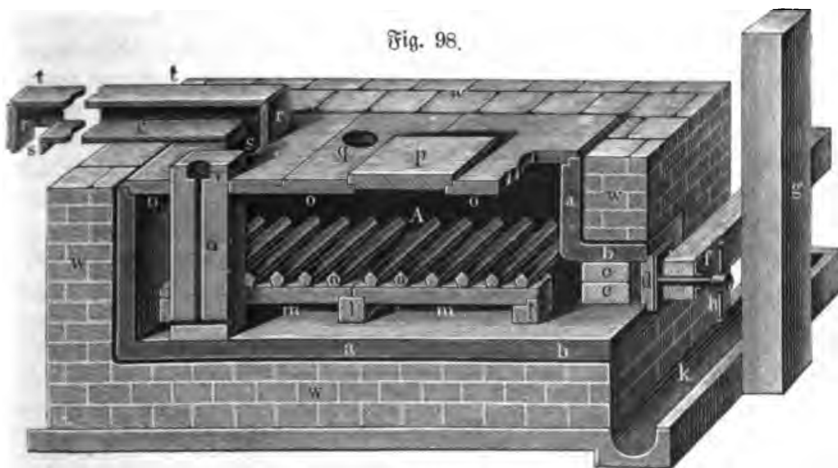


Fig. 98.

dem eigentlichen Chlorentwickler *aa* und dem Backsteinmantel *w*. Der Entwickler *aa* ist aus einem einzigen Sandsteinblock gehauen und mit einer Deckplatte *oo* aus Sandstein geschlossen. Wo man keinen massiven Sandsteinblock haben kann, setzt man die Entwickler aus einzelnen Platten zusammen. Jedenfalls wird der Sandstein bis zur vollständigen Tränkung in Theer gekocht. Die Wände sind 15 bis 20 cm stark; die Tröge sind 2 m lang, 1,1 m breit, 0,75 m hoch; die

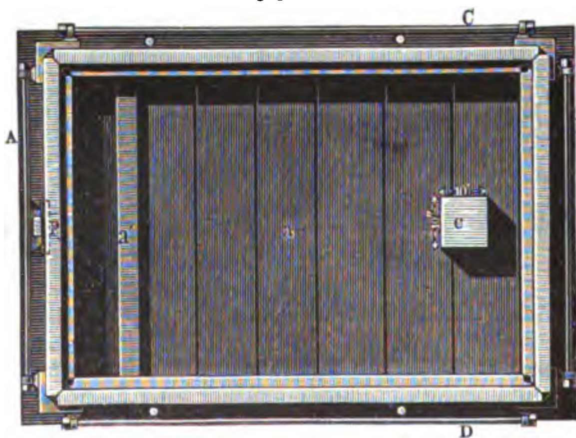
Mauern des Mantels sind 0,25 m stark; zwischen ihnen und den Wänden des Chlorentwicklers bleibt ringsum ein Zwischenraum von 2 cm, welcher mit Pech ausgegossen wird. Ungefähr 3 cm (?) vom Boden des Chlorentwicklers liegt ein Rost von Sandsteinstäben *nn* auf den Balken *ll* und *mm* zur Aufnahme des Braunsteins (etwa 500 kg), welcher durch das Mannloch, dessen mit Mennige, Pfeifenthon und Steinöl gedichteter Deckel *p* ist, eingetragen wird. Durch *q* tritt das Rohr für Salzsäure; der Dampf wird durch die Sandsteinsäule *uv* eingeführt. Ein Canal aus Sandsteinplatten *rst* leitet das Chlorgas nach einem zweiten Entwickler und dann nach den Kalkkammern. Der weite Hals *bb* dient zum Ablassen der Rückstände in der Rinne *k*; er wird verschlossen durch mit Lehm bestrichene Backsteine, auf welche eine Lage Lehm und dann der Deckel *d* von Sandstein mit übergreifendem, auch mit Lehm bestrichenem Falz kommt. Seine Dichtung erfolgt dadurch, daß zwei stehende Hölzer *gg* in den Boden getrieben sind, gegen welche sich der bewegliche Riegel *f* mit der Druckschraube *h* zur Anpressung des Deckels *d*, welcher noch zu seinem Schutze mit einer eisernen Platte bedeckt ist, lehnt. Zum Einbringen der Säure dient ein Bleigefäß mit Heber, Fig. 99, dessen längerer Schenkel *b* in die Oeffnung *q*, Fig. 98, eingekittet wird. Wenn die Säure darin bis zur Scheitelhöhe des Hebers, also zu der punktirten Linie *a* gestiegen ist, fängt der Heber an zu fließen, bis zur völligen Entleerung des Gefäßes. Gewöhnlich stürzt man einen ganzen Ballon Salzsäure auf einmal über dem Bleigefäße um, welcher sich dann durch dasselbe in das Innere des Entwicklers entleert, ohne daß Gas entweichen kann.

Fig. 99.



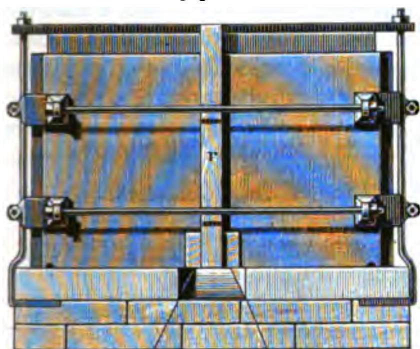
[Diese Einrichtung ist sehr unzweckmäßig; es wird auf diese Weise immer ein ganzer Ballon Säure auf einmal in den Entwickler fließen, und eine genaue Regulirung, wie sie bei Thonhähnen so leicht möglich ist, und wie sie, um übermäßigen Druck zu vermeiden, sehr nothwendig ist, kann man dabei nicht vornehmen. Beim Umstürzen werden viele Ballons zerbrochen werden; es ist aber überhaupt ganz verwerflich, die Säure mit großer Handarbeit und Kosten erst in Ballons zu füllen und dann in die Chlorentwickler zu entleeren, statt sie einem größeren Steingefäße, oder einer Reihe mit einander verbundener, als Reservoir dienender Thon-

Fig. 100.



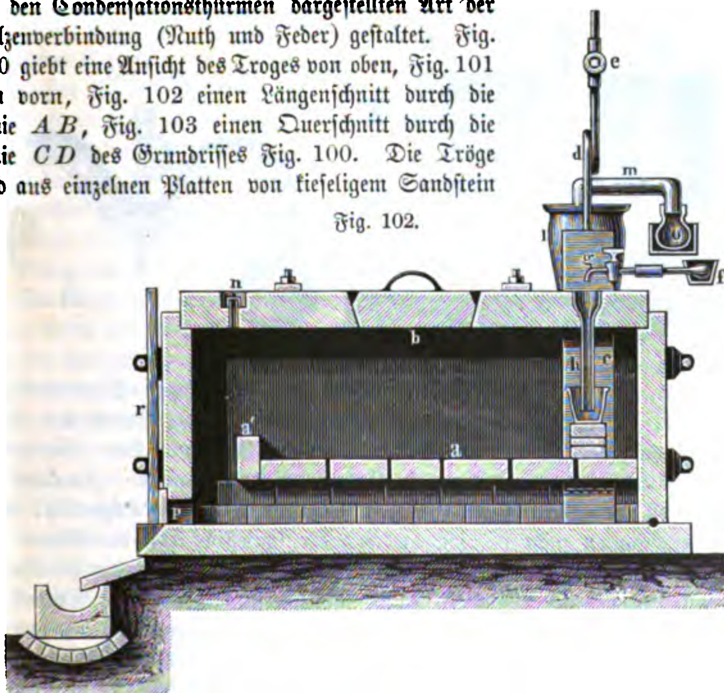
flaschen und dergl. zu entnehmen. Auch der Rost *n n* ist sehr unzweckmäßig, namentlich viel zu zerbrechlich, complicirt und mit zu weiten Oeffnungen versehen; die Gasleitung *r s t* aus Platten steht guten Steinzeugröhren in jeder Beziehung nach und eine Probiröffnung fehlt ganz, statt derer man jedesmal das Mannloch *p* öffnen soll!]

Fig. 101.



Die in England seit vielen Jahren verwendeten Chlorentwickler, wie sie seit der Einführung des Weldon'schen Verfahrens auch noch zur Zersetzung des neu in den Proceß einzuführenden Braunsteins dienen, sind im Allgemeinen nach der in den Figuren 100 bis 103 gezeichneten Construction erbaut, wobei natürlich in den Einzelheiten sich verschiedene Abweichungen finden. Namentlich sind die Verbindungen der Ecken in Lancashire häufig, am Tyne stets in einer abweichenden Weise, nämlich in der Fig. 105 bis 108 (Bd. II, S. 287) bei den Condensationsthürmen dargestellten Art der Falzenverbindung (Nuth und Feder) gestaltet. Fig. 100 giebt eine Ansicht des Troges von oben, Fig. 101 von vorn, Fig. 102 einen Längenschnitt durch die Linie *AB*, Fig. 103 einen Querschnitt durch die Linie *CD* des Grundrisses Fig. 100. Die Tröge sind aus einzelnen Platten von kieseligem Sandstein

Fig. 102.



von Yorkshire oder Felling, oder ähnlichem Stein gebaut; wenn der Stein irgend porös ist, wird er vorher in Theer gekocht, oder man füllt den Trog nach der

Vollendung mit Theer und kocht diesen vermittelst des Dampfrohres längere Zeit aus. Nur ausnahmsweise findet man aus einem Steinblocke ausgehauene Chlorentwickler, und dann stets kleiner als die hier gezeichneten Dimensionen. Bei der gezeichneten Construction werden die Seitenplatten mit dem Bodenstein und an den Ecken unter einander durch Kautschukschnüre von ca. 18 mm Durchmesser gedichtet; bei der Verbindung auf Nuth und Feder dient der bekannte Theerthonkitt. Die Art der Verankerung ist aus der Figur ersichtlich, und sei überhaupt betreffs der Einzelheiten des Baues auf die Beschreibung der Salzsäuretröge, Bd. II, S. 285 ff., verwiesen. Die Tröge müssen sehr solide fundamentirt sein, damit keine Senkungen entstehen, welche jederzeit zu Lecken führen. Das Fundament soll nicht mit Kalkmörtel, sondern nur mit Theer-Sandmörtel gemauert sein. Der Bodenstein ist 22 bis 30 cm dick; die Seiten und Deckel 15 bis 18 cm; der Deckel kann aus zwei Stücken bestehen. Von ihnen eigenthümlichen Einrichtungen haben die Chlorentwickler folgende. Zunächst den Sandsteinrost *a*, bestehend aus dicht an einander liegenden Schwellen, deren rauhe Seitenkanten nicht so dicht an einander schließen, daß die Säure nicht durchfließen könnte; immerhin kann man darin aber noch fein pulverigen Braunstein mit verwenden. Bisweilen (nicht immer) ist die vorderste Schwelle *a'* in der gezeichneten Weise senkrecht gestellt, um die Säurecirculation und den Abfluß zu erleichtern, wo man dann beim Einfüllen des Braunsteins durch das Mannloch *b* darauf sehen muß, daß er vorn nicht über die Schwelle *a'* hinausfällt. Der Rost ist an einer Stelle durchbrochen, um das viereckige Steinrohr oder Steinzeugrohr *c* mit 15 mm weiter Bohrung hindurchzulassen, welches

Fig. 103.

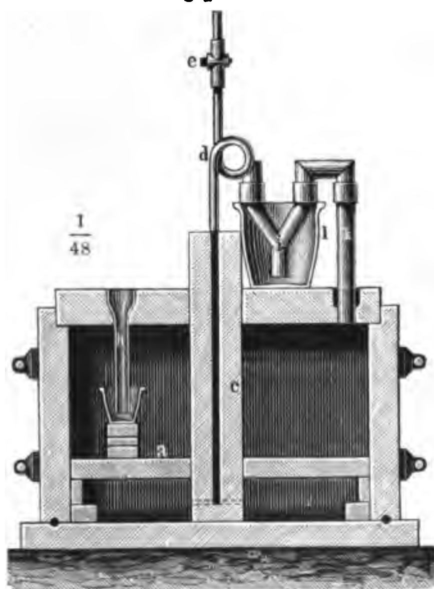


Fig. 104.

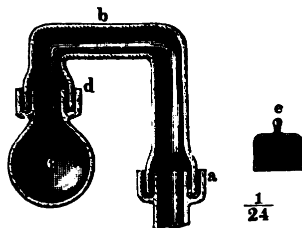
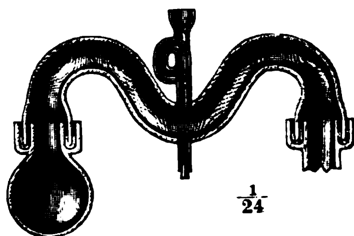
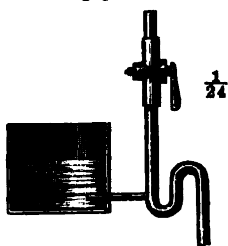


Fig. 105.



erst unter dem Roste drei nach außen mündende Seitenbohrungen hat. Dieses Rohr steht oben mit dem eingekitteten Bleirohre *d* in Verbindung, welches hinter dem Hahne *e* in ein eisernes Dampfrohr, eine Abzweigung von der Hauptleitung, übergeht. Die Schlinge des Bleirohres *d* füllt sich nach Abstellen des Dampfes sofort mit condensirtem Wasser, da der Hahn *e* nie ganz dicht hält, und bewahrt dadurch den Hahn *e* einigermaßen vor der Corrosion durch das Chlorgas, welches nach Abstellung des Dampfes in das Dampfrohr zurücksteigt. Beim nächsten Anlassen wird das gebildete schwache Chlorwasser wieder zurückgeblasen.

Fig. 106.



Immerhin dauert es aber einige Zeit nach Abstellung des Dampfes, bis genug condensirtes Wasser zur Abschließung des Hahnes gegen das Chlor sich in der Biegung des Rohres gesammelt hat, und die Hähne werden inzwischen schon sehr angegriffen. Vollkommene Abhülfe hiergegen soll die in Fig. 106 gezeichnete Einrichtung gewähren. Hier ist die Biegung des Dampfrohres durch ein kleines bleiernes Zweigrohr mit einem Bleikasten von 30 cm Durchmesser und Höhe verbunden, in welchem Wasser bis beinahe zur Höhe der Biegung des Dampfrohres steht. Das Zweigrohr ist am Ende geschlossen und hat nur eine feine, wie mit einer Stecknadel gemachte Oeffnung. Durch diese füllt sich im Ruhezustande der Bogen des Dampfrohres mit Wasser. Wird der Dampf angelassen, so bläst er das Wasser in den Chlorentwickler hinein, ein wenig bläst er auch durch das feine Loch in das Wasser des Bleikastens, condensirt sich hier und ersetzt so das vorhin Weggeblasene. Wird nun der Dampfhahn geschlossen, so strömt augenblicklich das Wasser durch das feine Loch in die Rohrbiegung zurück und schützt den darüber befindlichen Hahn vor dem darunter befindlichen Chlorgase. Auf diese Weise sollen die Hähne fünf bis sechs Mal länger als bei der gewöhnlichen Einrichtung halten.

Die Säure fließt aus dem Hauptrohre *f* vermittelst einer Abzweigung mit Thonhahn *g* durch das Thonrohr *h* ein, welches in einem irdenen Topfe steht, so daß sich darin ein hydraulischer Säureverschluß bildet, und kein Chlorgas zurücksteigen kann; die mit einem Wasserverschluß versehene Oeffnung *n* dient zum Messen des Säurestandes. Das Chlorgas entweicht durch das 75 mm weite Thonrohr *k*, und die beliebige Ein- und Ausschaltung jedes Entwicklers von der Hauptleitung *o* wird hier durch einen sehr einfachen Apparat bewirkt. Das Rohr *k* setzt sich nämlich in ein Y förmiges, unten offenes Rohr *i* fort, das in einem großen irdenen Topf *l* steht; der andere Schenkel von *i* steht mittelst des Bogenstückes *m* mit dem Hauptrohr *o* in Verbindung. Wenn in den Topf *l* Wasser bis über die Vereinigungsstelle der Schenkel von *i* eingegossen wird, so ist der Entwickler von der Hauptleitung abgesperrt und kann gereinigt und gefüllt werden; läßt man dagegen das Wasser in *l* durch einen Heber oder Bodenhahn theilweise ab, so kann das Gas hindurchstreichen, und der Entwickler ist eingeschaltet. Das untere Ende von *i* muß stets durch Wasser abgesperrt sein. — Statt dieser Einrichtung, welche sehr einfach und wirksam ist, kann man verschiedene andere anwenden, bei denen aber

meist mehr Gasverlust in der Handhabung entsteht. Eine der häufigsten und einfachsten ist die in Fig. 104 (a. S. 264) dargestellte. Jedem Zweigrohr *a* entspricht auf dem Hauptrohr *c* ein aus zwei concentrischen Ringen von 100 bis 150 mm Tiefe gebildeter Wasserverschluß, und ein ähnlicher Wasserverschluß ist auch auf *a* selbst angebracht. Soll der Entwickler eingeschaltet werden, so setzt man das Bogenrohr *b* auf; soll er ausgeschaltet werden, so nimmt man dieses heraus und setzt die Kappen *e* auf. Während des Wechselns kommt aber stets ein Strom Gas aus dem Hauptrohr. Eine andere einfache Abschlußvorrichtung, wobei dieser Uebelstand nicht eintritt, ist in Fig. 105 abgebildet. Soll der Entwickler abgeschlossen werden, so gießt man durch den Trichter Wasser in den abwärts gebogenen Theil des Verbindungsrohres zwischen dem Entwickler und der Hauptleitung, bis die Verbindung abgesperrt ist; will man diese wieder herstellen, so entleert man durch Ausziehen des Zapfens das Wasser aus dem Rohre.

Fig. 107.

Recht gut ist auch die Vorrichtung Fig. 107, die sehr leicht verständlich ist. *a* ist das vom Entwickler kommende, *b* das Hauptrohr. Der Eimer *c* ist mittelst des Kautschukschlauches *a* mit der unteren Biegung des Verbindungsrohres *e* verbunden. Bei der hohen Stellung des Eimers, wie in der Zeichnung, ist die Biegung *e* durch Wasser abgeschlossen. Senkt man *c* in die punktirte Stellung, so läuft das Wasser aus *e* nach *c*, und der Weg von *a* nach *b* ist nun frei.

In den Figuren 100 und 102 ist endlich noch die Oeffnung *p* zum Ablassen der stets mit vielem Schlamm verunreinigten Manganlaugen zu bemerken. Hähne oder gewöhnliche Ventile lassen sich hierfür aus leicht begreiflichen Gründen nicht anwenden. Man verschließt die Oeffnungen, welche gewöhnlich die Form eines liegenden *D* haben und bis ganz auf den öfters geneigt angelegten Boden

des Troges herabreichen, durch entsprechend geformte große Pfropfen von hartem Holz, welche mit braunem Packpapier umwickelt und durch Hammerschläge eingetrieben werden; auf der Zeichnung ist eine andere Art Befestigung angegeben, nämlich ein zwischen den Armirungsstangen und dem Stein hinunterreichendes Holzstück *r*, welches den Pfropf in der Oeffnung *p* festklemmt. Diese Ablaßöffnungen sind stets eine mißliche Sache; man könnte sie viel solider verschließen als hier angegeben, z. B. in der oben bei dem Varrentrapp'schen (Fig. 98) oder noch viel sicherer in der später bei dem Weldon'schen Chlorentwickler anzugebenden Weise; aber dies geschieht meist nicht, weil sie so oft (alle 24 bis 48 Stunden) geöffnet werden müssen. Man könnte wohl ähnlich, wie bei den Weldon'schen Entwicklern, einen großen Thonhahn (von etwa 75 mm Bohrung) für den täglichen Gebrauch und daneben noch ein nur hin und wieder zu öffnendes Mannloch anbringen. Nicht selten schleudert der Druck im Innern des Troges den Pfropfen und mit ihm den ganzen Inhalt des Troges heraus. Um nun für diesen Fall und zugleich bei dem gewöhnlichen Ablassen der Tröge die gewaltsam herausströmende Lauge aufzufangen, sind die Tröge in zwei Reihen aufgestellt, zwischen welchen eine Gosse für die Lauge läuft; vor den Trögen liegt ein Pflaster von flachen Fliesen, welche eng aneinanderschließen und bedeutenden Fall nach der Mittelgosse zu haben. Diese letztere ist entweder aus sehr langen, ausgehöhlten Steinen oder, da die Verbindungsfugen gegen die heiße, saure Lauge sehr schwer dicht zu halten sind, aus einem einzigen großen, rinnenförmig ausgehöhlten Baumstamme gemacht; wenn man mehrere solche, oder auch mehrere Steine, der Länge nach verbinden muß, so macht man die Fugen halb übereinandergreifend und dichtet sie mit hartem Pech ꝛc. so gut wie möglich. Man nimmt dazu Stämme der amerikanischen Pechtanne (Pitch-Pine), von 60 cm Durchmesser und 15 bis 18 m Länge, mit einer darin ausgearbeiteten Rinne von 30 cm Tiefe; sie bekommen hinreichenden Fall, um die Lauge schnell in den Schlammsammler zu führen, wo das Klare sich von dem mitgeführten festen Rückstande trennt. Um ganz sicher zu gehen, daß keine saure Lauge durch die Rinnen leckt, was unausbleiblich zu Senkungen und Undichtheiten in den Chlortrögen, oder gar zu Gefährdung des ganzen Gebäudes führen kann, legt man manchmal unter den Rinnen noch ein umgekehrtes Gewölbe aus Chamottesteinen in Theermörtel an. Diese ganze Einrichtung fällt weg, wo die Entwickler nur zum Ersatz des bei dem Weldon'schen Verfahren verloren gehenden Braunsteins functioniren; in diesem Falle läßt man einfach ein 75 mm weites Thonrohr mit entsprechend weitem Thonhahn von dem Raume unter dem Roste des Entwicklers nach dem Weldon'schen Entwickler gehen, wozu freilich eine entsprechende Aufstellung beider gehört.

Hin und wieder, jedoch nur ausnahmsweise, trifft man solche Chlorentwickler mit einem äußeren Mantel aus Sandstein oder Mauerwerk an, um in den Zwischenraum Dampf einleiten und auf diese Weise an Dampf im Innern sparen zu können (vgl. S. 260). Ganz ist der letztere nie zu entbehren, weil die indirecte Heizung durch die 15 cm dicken Steine nie ausreicht; immerhin hilft sie mit. Dadurch wird eine zu große Verdünnung der Säure durch condensirtes Dampfwasser verhindert und die Säure kann besser ausgenutzt werden. Dafür kann man aber

Sprünge und Lecke an den Fugen des inneren Troges erst gewahren, wenn sie schon sehr weit gegangen sind, und ihnen sehr schwer zur Reparatur beikommen. Dasselbe gilt von Mänteln aus Backsteinen mit einer eingestampften Thonschicht zwischen Mantel und Trog, welche die Wärmeausstrahlung verhindern und das Lecken eines Troges unschädlich machen sollen. Sie verrichten eben diese Function nicht, weil, wenn einmal die Säure an den Mantel kommt, dieser selbst bald durchlöchert ist und dann einer Aufsuchung und Reparatur der schadhaften Stelle nur im Wege steht.

Alle Theile des Chlorentwickelungsapparates, seien sie von Stein, Holz, Blei oder Eisen, ganz besonders aber im letzteren Falle, werden gut mit Theer angestrichen, und dieser Anstrich öfters erneuert; sonst gehen sie bald zu Grunde.

Bei der Anlage der Fabrik muß man jedenfalls schon darauf achten, daß die Salzsäure aus den Condensationsapparaten, beziehungsweise den vor diesen angebrachten Reservoiren, durch natürlichen Fall in das Hauptrohr *f* und von da in die einzelnen Entwickler gelangen kann. Die Leitungsröhren sind aus Steinzeug mit Muffenverbindungen, welche mit Theerthonkitt oder Pfeifenthon-Leinölkitt und dergl. gedichtet werden; ungemein zweckmäßig ist auch die in Außig bestehende Einrichtung eines Kautschukringes um das Rohr herum als Dichtung zwischen Rohrwand und Muffe, wie sie schon Bd. II, S. 356 beschrieben worden ist. Das Pumpen der Salzsäure ist eine so unangenehme Arbeit, daß man sich nur bei der dringendsten Nothwendigkeit darauf einrichten soll; die dafür dienenden Einrichtungen sind in Bd. II, S. 346 ff. beschrieben worden. Nur für sehr kleinen Betrieb geht es an, die Salzsäure in Ballons oder Krügen zu sammeln und durch Handarbeit den Chlorentwicklern zuzuführen.

Wir wollen nun die aus Chamottemasse oder Steinzeug angefertigten Chlorentwickler beschreiben, wie sie in kleinerem Maßstabe früher sehr allgemein angewendet wurden; auch heute findet man sie noch sehr verbreitet in Bleichereien und Papierfabriken, welche „Gasbleiche“ anwenden, und in Frankreich früher selbst in sehr großen Chlorkalkfabriken, z. B. zu Chauny. Wenn sie irgend brauchbar sein sollen, so muß auf die Auswahl des Thones und ihre Anfertigung noch größere Sorgfalt verwendet werden, als bei den Salzsäure-Verdichtungsflaschen, und gilt daher das in Bd. II, S. 293 Gesagte noch in höherem Maße. Man findet sie in verschiedenen Formen. Die in Fig. 108 abgebildete ist für Braunstein in Stücken bestimmt, welcher nach Abhebung des als Ganzes in einem Wasserverschluß ruhenden Deckels *aa* eingetragen wird; *b* ist der Einflußtrichter für die Säure, *c* der Wasserverschluß für das Einsetzen des Gasrohres.

Fig. 108.

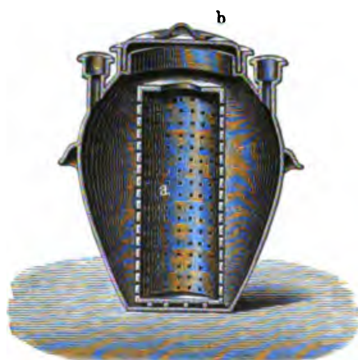


Die in Frankreich und auch theilweise in Deutschland verbreitete Form zeigen die Figuren 109 und 110 in Ansicht und Durchschnitt. Die Apparate fassen etwa 180 Liter. Die zwei kleineren Tubulaturen dienen zur Einführung der Salzsäure (zugleich auch zum Abhebern der Endlauge) und Abführung des Chlorgases, die große mittlere Oeffnung aber zum Einhängen des thönernen Siebkorbes, über welchen dann noch ein Deckel *b* kommt. Die Löcher in dem unteren Theile haben etwa 1 cm Durchmesser, in dem oberen Theile sind zwei größere Löcher angebracht, um den ganzen Siebkorb mittelst einer passend geformten Zange ausheben zu können. Man füllt ihn mit etwa 50 kg Braunstein in kleinen Stücken; gewöhnlich wird schon vorher etwa 150 kg starke Salzsäure in die Flasche hineingelassen, und nach Einhängen des Korbes *a* sofort der Deckel *b* aufgesetzt und mit einem Kitte aus Thon, Leinölfirniß und Holztheer gedichtet. Die Regel ist: nur so viel Salzsäure anzuwenden, daß sie möglichst aufgebraucht wird und noch etwas Braunstein unzersetzt zurückbleibt, der gewaschen und wieder verwendet wird. Ueber ihnen läuft eine Hauptleitung, welche für eine ganze

Fig. 109.



Fig. 110.

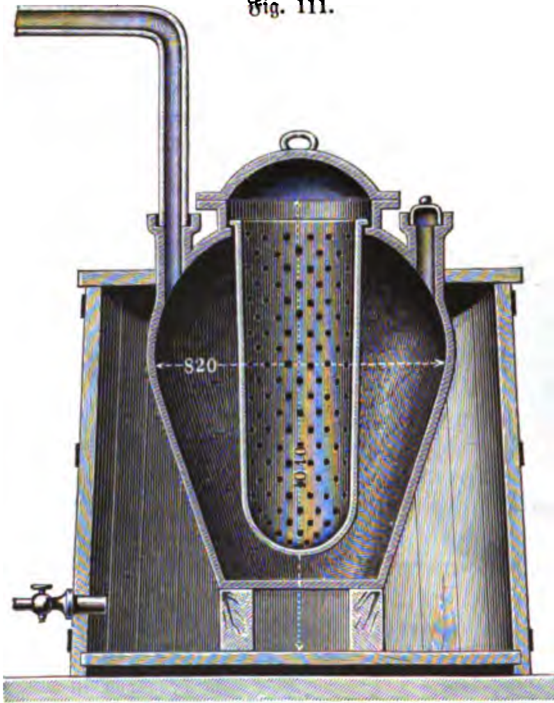


Anzahl derselben dient, und in welcher ein Sammelgefäß von Blei für mitgerissenes Wasser und Salzsäure angebracht ist. Die Erhitzung dieser Thongefäße erfolgt stets von außen, indem z. B. vier oder acht derselben in einem hölzernen mit Blei ausgeschlagenen oder aus Mauerwerk in Cement ausgeführten Kasten zusammengestellt sind, welcher als Wasserbad fungirt, und durch Dampf geheizt wird; oder man füllt ihn auch mit Chlorcalciumlösung und erhitzt diese durch eine geschlossene Dampfschlange, um höhere Temperatur hervorzubringen, oder aber man läßt den Kasten leer und läßt den Dampf darin direct um die Thongefäße herumspielen; letzteres ist das gewöhnlichste Verfahren. Nach Beendigung der Operation zieht man die Manganlauge mittelst eines Hebers durch das Säureeinlaßrohr ab; manchmal ist auch ein besonders durch den Dampfmantel nach außen führendes Entleerungsrohr dicht über dem Boden vorhanden. Diese kleinen Apparate erfordern im Verhältniß zu ihrer Production sehr viel Handarbeit, sind aber sehr viel billiger in der Anlage als die steinernen Chlortröge und liefern eine sehr gute Ausbeute an Chlor aus der Salzsäure, da diese dabei gar nicht

durch einströmenden Dampf verdünnt wird. Man verliert darin nur 5 bis 10 Proc. der Salzsäure in den Manganlaugen gegenüber 30 bis 50 Proc. in den Steintrögen; wo also die Salzsäure werthvoll ist, sind die Thongefäße trotz des größeren Arbeitslohnes vorzuziehen. In Südfrankreich hat man (nach Balard's Rapports du Jury International 1868, 7, 48) solche Steinzeuggefäße an Stelle der früheren Steintröge eingeführt; doch giebt es, namentlich in Deutschland, auch genug Beispiele des umgekehrten Vorganges.

Fig. 111 zeigt einen solchen thönernen Chlorentwickler von 350 Liter Inhalt in einem runden Holztroge stehend, der als Dampfbad dient.

Fig. 111.

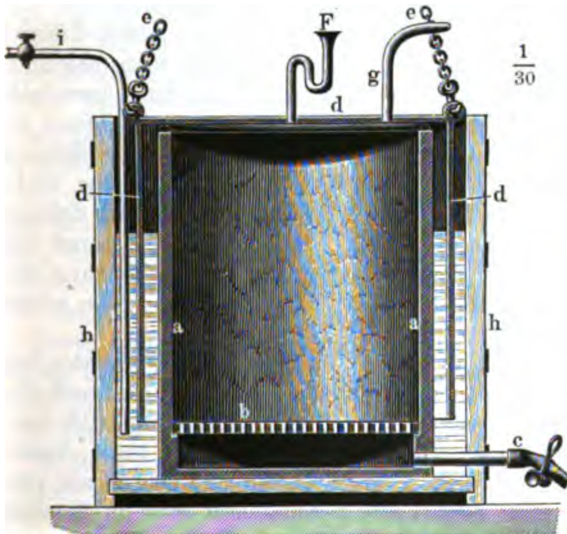


Ein Chlorentwickler für kleine Verhältnisse, der Nichts bietet, was nicht Jedem offen stände, ist in dem englischen Patente von Graf Montgelas (Nr. 10009, 1886) beschrieben.

Als sehr zweckmäßig kann ich den Chlorentwickler Fig. 112 empfehlen, den man in erheblich größeren Dimensionen als die vorigen ausführen kann. Ein oben offener Steinzeugcylinder *a* ist mit einem Doppelboden *b* und einem Ablaßrohre *c* versehen. Er ist bedeckt von einer Glocke *d*, welche gewöhnlich aus Blei besteht, aber auch aus Steinzeug bestehen kann; sie ist mittelst der Ketten *e e* an einer Rolle mit Gegengewicht aufgehängt, und kann daher leicht auf- und abgelassen werden. In ihrem Deckel trägt sie den Säuretrichter *f* und das Gasrohr *g*. Das Ganze steht in einem Holzbottich *h*, der zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt ist, das durch das Dampfrohr *i* erwärmt werden kann. Die Wasserfüllung bildet sowohl ein Heizbad, als auch die hydraulische Abschließung der Glocke *d*; da diese auf dem Rande des Thoncylinders *a* mittelst eines Kautschukringes u. dergl. aufliegt, so kann ohnehin kaum irgend welches Chlor in das Sperrwasser gelangen, wird aber von diesem, das durch den Dampf erwärmt ist, nicht aufgenommen werden. Die Beschickung mit Braunstein und Entleerung des ungelösten Rückstandes geschieht nach Hebung der Glocke *d*.

Die Leitungsröhren für das Chlorgas sind in vielen Fällen aus Blei, aber können auch ebenso gut aus Thonröhren gemacht werden, wenn man einen stets weich bleibenden und elastischen Kitt für die Fugen anwendet, wozu Oelkitte sich besser eignen, als der Theerthonkitt. Man muß diesen Röhren eine genügende Länge geben, damit das Gas sich darin abkühlen und das mitgerissene Wasser und die Säure sich verdichten können, ehe sie in die Chlorkalkkammern gelangen. Man giebt ihnen daher Fall nach einem vor den Kammern gelegenen Sammler aus Thon oder Blei, aus welchem das darin condensirte, etwas saure Wasser von Zeit zu Zeit abgezogen wird, oder durch ein schwanenhalsförmiges Rohr continuirlich abläuft. Zur größeren Sicherheit werden diese Sammler manchmal mit Braunstein [ja nicht mit Kalkstein!] gefüllt. In kälteren Himmelsstrichen muß man durch eine leichte Bedachung dafür sorgen, daß die Leitungsröhren sich nicht im Winter gar zu sehr abkühlen, wobei sie sich durch Bildung von Chlorhydrat ganz verstopfen können (s. S. 238). Bei bleiernen Leitungsröhren muß man durch zeitweilige Unterbrechung und Zusammenfügung durch Wasserverschlüsse und dergleichen dafür sorgen, daß die Röhren den Temperaturschwankungen nach sich ausdehnen und zusammenziehen können.

Fig. 112.



Der Gang der Arbeit mit den großen Steinapparaten ist folgender. Der durch Aufheben der Roste von der früheren Arbeit und Ausspülen mit Wasser gründlich gereinigte Apparat wird wieder in Stand gesetzt, indem der Stopfen der Abflußöffnung eingesetzt wird und die Rostschwellen wieder an ihre Plätze gelegt werden. Dann stürzt man die nöthige Quantität Braunstein, etwa 300 bis 500 kg, nach Größe des Apparates, hinein, in Stücken von nicht mehr als Hühnereigröße oder kleineren, legt den Mannlochdeckel auf und verschmiert die Fugen mit fettem Thonbrei. Wenn dieser nicht fortwährend feucht gehalten wird, so bekommt er Risse und läßt Gas entweichen; man muß daher diese sowie alle anderen Thonverbindungen und Wasserverschlüsse von Zeit zu Zeit mit Wasser versorgen, zu welchem Zwecke in keinem Chlorentwickelungshause eine Wasserleitung mit hinreichender Schlauchlänge, um jeden Trog leicht zu erreichen, fehlen darf. Wirksamer, aber wegen der oftmaligen Erneuerung theurer, ist der öfters

angeführte Kitt aus gemahlenem Pfeifenthon und gekochtem Leinöl, welcher meist nur für ständige Verbindungen gebraucht wird. Theerthonkitt wird für diesen Zweck nicht gern angewendet, weil er zu hart wird. Dann läßt man durch den Thonhahn so lange Salzsäure einlaufen, bis der Trog zu drei Vierteln angefüllt ist, wovon man sich durch Einführen eines Meßstockes in das Probirloch überzeugt. Anfangs läßt man die Säure schnell einlaufen, später aber, wenn die Chlorentwickelung zu stark wird, langsamer, so daß es mehrere Stunden dauert, bis der Apparat genügend gefüllt ist. Die Entwickelung des Chlors beginnt schon ohne künstliche Erwärmung, um so stärker, je concentrirter die Säure ist. Man wendet diese stets so concentrirt an, als möglich; denn da der Verlust an Salzsäure in den Rückstandslaugen zum großen Theile eine Function ihres Volumens ist, d. h. ein bestimmtes Volumen derselben stets ungefähr gleich viel freie Säure hält, so wird viel weniger Säure verloren, wenn sie ursprünglich stärker, als wenn sie schwächer angewendet wurde. Noch ungünstiger wird dieses Verhältniß für schwächere Säure dadurch, daß man bei dieser größere Erhitzung anwenden, also die Flüssigkeit in den gewöhnlichen Apparaten durch condensirten Dampf mehr verdünnen muß. Als unterste überhaupt noch für Chlorentwickelung zulässige Grenze darf man wohl eine Concentration der Salzsäure von 12⁰ B. ansehen; man wird dann aber vermuthlich etwa 50 Proc. der Säure in den Manganlaugen verlieren, während Fabriken, welche die Salzsäure 20 bis 22⁰ B. stark anwenden, nur 25 bis 30 Proc. derselben, bei indirecter Erhitzung noch bedeutend weniger verlieren (S. 252). Uebrigens kommt es darauf nicht so sehr an, wenn man die saure Manganlauge erst noch durch die Weldon'schen Chlorentwickler fließen läßt, da ihre freie Säure darin zu Gute gemacht wird.

Die Chlorentwickelung geht also einige Zeit, meist 8 bis 12 Stunden, freiwillig vor sich, und muß dann durch Erwärmung, gewöhnlich aber durch Einblasen von Dampf, unterstützt werden. Dies geschieht selten continuirlich, wobei man eine zu große Erhöhung der Temperatur kaum vermeiden könnte, sondern nach und nach, indem man z. B. alle Stunden 10 Minuten lang Dampf giebt. Bei diesem Dämpfen ist große Vorsicht nöthig, damit nicht durch zu stürmische Entwickelung von Gas das Wasser aus den Wasserverschlüssen hinausgeworfen wird und das Gas überhaupt aus allen Fugen der Entwickelungs- und Absorptionsapparate herausbricht. Man darf daher nie alle Entwickler auf einmal, sondern immer nur einen nach dem anderen dämpfen, also z. B. bei einer Batterie von 12 Entwicklern je zwei auf einmal 10 Minuten lang, so daß die ersten am Ende einer Stunde wieder an die Reihe kommen. Das übertriebene Dämpfen zieht außerdem noch den Nachtheil nach sich, daß viel Wasser- und Salzsäuredampf in die Leitungsröhren und trotz etwa vorhandener Sammler auch in die Chlorkalkkammern kommt, so daß ein einziges Versehen in dieser Beziehung den Inhalt einer ganzen Kammer verderben oder wenigstens ihre vollständige Sättigung mit Chlor verhindern kann. Zugleich führt solche Nachlässigkeit eine Verpestung der ganzen Nachbarschaft durch entweichendes Chlor auf weite Strecken mit sich, und zwar in unvergleichlich höherem Grade als bei Salzsäure-, Salpetersäure- oder Schwefligsäuregas.

Durch das successive Dämpfen nimmt die Temperatur des Entwicklerinhaltes allmälig zu, soll aber nie bis über 90° steigen, weil sonst zu viel Wasser- und Salzsäuredampf entweicht. Wenn das Gas soweit als thunlich ausgetrieben ist, hält man mit dem Dämpfen ein und öffnet durch Wegschlagen des Stopfens und dergleichen die Ausflußöffnung, worauf sich die saure Manganbrühe in wenigen Minuten entleert. Man thut dies alle 24, 36 oder 48 Stunden; je länger man den Inhalt eines Entwicklers darin lassen kann, also je mehr Entwicklerraum man besitzt, um so mehr Chlor wird man aus einer bestimmten Menge Salzsäure gewinnen, und zugleich um so weniger freies Chlor in den Manganbrühen haben. Unter allen Umständen aber ist die Menge des freien Chlors noch immer so groß, daß beim Ablassen der heißen Manganbrühe ein fürchterlich erstickender Gestank entsteht. Man nimmt daher diese Operation in vielen Fabriken zwischen drei und vier Uhr Nachts vor, wenn am wenigsten Leben auf den Straßen und in den Häusern herrscht. Dies ist freilich ein sehr unzureichendes Palliativmittel, und man hat Anderes versucht, z. B. Bedecken der Abfallgossen und des Schlammsammlers, in welchen sich die Brühe zunächst ergießt, mit einer Bretterdecke und Absaugen des Gases durch einen mit Kalkmilch gespeisten Ziegelthurm und dergleichen. Dieses ist schon ein ganz bedeutender Fortschritt, ist aber doch ohne durchschlagenden Erfolg. Jedenfalls bleibt die enorme Verunreinigung aller Canäle, Wasserläufe u. dergl., in welche die Manganbrühe einfließt, dabei in vollem Maße bestehen. Alles dieses wird beim Weldon'schen Verfahren vermieden, wo die saure Manganbrühe bei zweckmäßiger Aufstellung der Entwickler unmittelbar aus diesen in die großen, für regenerirten Braunstein dienenden Entwickler fließt und mit der freien Luft gar nicht in Berührung kommt.

Häufig wird in einer Operation nicht aller Braunstein zersetzt; in diesem Falle setzt man nach Oeffnung des Mannloches etwa die Hälfte der ersten Beschickung an frischem Braunstein zu und reinigt den Apparat erst nach dieser zweiten Operation. Dies ist namentlich bei den härteren Braunsteinsorten nöthig.

In den Chlorentwicklern geht zunächst wahrscheinlich folgende Reaction vor sich (vergl. S. 253):



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O.$$

Das Mangantetrachlorid, $MnCl_4$, welches eine tiefdunkelbraune Lösung giebt, ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig und zerfällt schnell in $MnCl_2$ und $2Cl$; vollständig geschieht dies erst bei etwas unter 100°. Man sollte danach für 100 Thle. reines Mangansuperoxyd oder eine gleichwerthige Menge Braunstein fast genau 170 Thle. trockene Salzsäure (HCl), oder etwa 530 Thle. Säure von 20° B. brauchen; in der Praxis gebraucht man aber mindestens 10, bis selbst 100 Proc. mehr, aus den oben entwickelten Gründen; also am meisten bei Anwendung von hartem, geringhaltigem Braunstein, von schwacher Säure und von directer Dampfheizung; am wenigsten unter den umgekehrten Umständen (S. 252).

Die **Chlorlaugen** müssen täglich darauf geprüft werden, ob sie nicht zu viel **freie Salzsäure** enthalten, was hinreichend genau dadurch geschieht, daß man eine Probe mit Normalnatronlauge titrirt, und als Endpunkt der Reaction das Auftreten von sich nicht mehr auflösenden Flocken von Eisenhydroxyd (S. 251)

annimmt. Bei indirecter Heizung in Thongefäßen kann man wohl auf 5 Proc. HCl in den Laugen herunterkommen, aber nur bei sehr langem Erwärmen. In den gewöhnlichen, mit directem Dampf geheizten Entwicklern ist 6 Proc. schon sehr gute Arbeit; bei schlechterer Arbeit findet man 8 bis 10 Proc.

Trocknen des Chlorgases. Bei der gewöhnlichen Chlorbereitung wird das Chlorgas nur durch längere Leitungsröhren (S. 271) einigermaßen entwässert, aber nicht besonders getrocknet. Nur bei dem Deacon-Verfahren mußte dies von jeher geschehen, wie dort ersichtlich sein muß. Für manche specielle Zwecke muß es sogar noch sorgfältiger als für den eben erwähnten getrocknet werden, z. B. wenn es zur Bereitung von wasserfreiem Zinntetrachlorid oder zu der von verflüssigtem Chlor dienen soll. Man läßt es zu diesem Zwecke durch einen mit concentrirter Schwefelsäure berieselten Koksthurm streichen; auch ein Lunge-Rohrmann'scher Plattenthurm (Bd. II, S. 330) eignet sich sehr gut für diesen Zweck.

Selbst zur Bereitung von Chlorkalk wird neuerdings das Chlor möglichst trocken angewendet, was nach meinen Versuchen (s. später) in der That sehr rationell ist. Man erreicht dies in ganz erheblichem Grade schon durch Abkühlung des Gases mittelst langer Luftkühlung (S. 271) oder besser mittelst directer Wasserkühlung, welches in den Fabriken längst bekannte Verfahren vor kurzem als neu patentirt worden ist.

Weldon (Engl. Pat. Nr. 2963, 1871) will das Chlorgas eigens durch ein Gemenge von Chlormagnesium mit Aetzkalk oder mit Kochsalz reinigen; Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 3192, 1871) will es von Salzsäure durch Kalk oder Magnesia oder Braunstein befreien [ganz alt!] oder einen unreinen Bleichkalk darstellen und aus diesem durch Zersetzung reines Chlor gewinnen [ganz unpraktisch wegen enormen Säureverbrauchs]. Beides scheint gar nicht für die gewöhnliche Chlordarstellung, sondern für verdünntes und saures Chlor aus besonderen Verfahrungsarten bestimmt zu sein.

Verdünntes Chlorgas zu concentriren, ist vielfach vorgeschlagen worden, meist dadurch, daß man es durch in Wasser aufgeschlemmtes Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat leitet, wobei erst unterchlorige Säure und später freies Chlor auftritt; oder auch geradezu in der Art, daß man es durch Kalkmilch leitet und dann aus dem Hypochlorit durch schwache Salzsäure concentrirtes Chlor frei macht. Solche, heute natürlich aussichtslose, Verfahren patentiren z. B. Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 3192, 1871); Weldon (Nr. 602 und 2044, 1872; Nr. 2449, 1873); Deacon (Nr. 3309, 1872).

Lösner (Deutsch. Pat. Nr. 82437) will aus verdünnten Gasgemischen das Chlor in concentrirtem Zustande erhalten, indem er es durch organische Flüssigkeiten absorbirt und durch Temperaturerhöhung oder Druckerniedrigung wieder in Freiheit setzt. Am besten eignet sich dazu Orthonitrotoluol, welches bei gewöhnlichem Drucke 11 Proc. Chlor aufnimmt, oder ein Gemisch desselben mit seinen Isomeren.

Chlorhydrat soll nach dem deutschen Patente von Heinzerling und Schmid (Nr. 45620) aus verdünnten Chlorgasgemischen dadurch erhalten werden, daß man sie in auf 0° abgekühltes Wasser oder in ebenso stark gekühlte

Lösungen von NaCl u. dergl. einleitet. Das gebildete feste Chlorhydrat wird von der Lösung mechanisch getrennt und durch Erwärmen daraus reines Chlorgas abgeschieden.

Verflüssigtes Chlor.

Da das Chlorgas bei — 34° unter gewöhnlichem Luftdrucke, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von ca. 6 Atm. sich zu einer Flüssigkeit verwandelt, und da andererseits schon seit vielen Jahren die Thatsache bekannt war und technisch angewandt wurde, daß trockenes Chlor das Eisen gar nicht angreift, so war die Möglichkeit, Chlor durch Compression oder Abkühlung zu einer Flüssigkeit zu verdichten und diese in eisernen Flaschen („Bomben") zu transportiren, an und für sich längst gegeben. Es dauerte jedoch noch längere Zeit, nachdem andere verflüssigte Gase, vor allem Kohlensäure und Schwefeldioxyd (Bd. I, S. 267) schon Handelsartikel im großen Maßstabe geworden waren, bis man es wagte, auch ein Gas von so furchtbar erstickenden und bei Gegenwart von Feuchtigkeit so corrosiven Eigenschaften, wie das Chlor, in derselben Weise zu behandeln.

Schon die Erfindung des Chlorkalks hatte, wie wir sehen werden, den Zweck und den Erfolg, das Chlor gewissermaßen in transportable Form zu bringen, da 1 Volum Chlorkalk über 100 Volum Chlorgas ausgeben kann, und dieses mächtige Agens auch weit entfernt von denjenigen Orten verwenden zu können, wo es allein billig genug im großen Maßstabe erzeugt werden kann, nämlich in den, ihrerseits wieder an ganz bestimmte locale Verhältnisse gebundenen Sulfat- und Leblancsoda-Fabriken. Aber der Chlorkalk vermochte die Aufgabe der Uebermittelung des Chlors auf die Entfernung hin doch nur in den Fällen zu lösen, wo die erstrebte Wirkung schon unmittelbar durch diese Verbindung selbst, oder durch die gleichzeitige Einwirkung der überall vorhandenen Luftkohlensäure erreicht werden konnte. Sobald man dazu greifen muß, das Chlor aus dem Chlorkalk durch eine selbst wieder anzukaufende und zu transportirende Säure frei zu machen, wobei nur Schwefelsäure und Salzsäure in Betracht kommen können, da ist diese Operation schon in pecuniärer Beziehung meist viel theurer, als die Entwickelung des Chlors mit Hülfe von Braunstein, und kann also nur in den seltensten Fällen in industrieller Weise ausgeübt werden. Am wenigsten eignet sie sich für die Entwickelung von Chlor in überseeischen oder sonst von Industriecentren weit entfernten Ländern, in denen die Säuren ebenso wenig wie das Chlor an Ort und Stelle erzeugt werden können, z. B. zur Goldextraction in Südafrika ꝛc. Für solche und analoge Fälle, außerdem aber auch für den Gebrauch in Industrieländern selbst in Fällen, wo nur relativ kleine Mengen von Chlor zur Anwendung kommen sollen, ist die Industrie der Verflüssigung des reinen Chlors, wodurch 400 Vol. Gas zu 1 Vol. Flüssigkeit verdichtet werden, und der Versendung derselben in eisernen Flaschen entstanden.

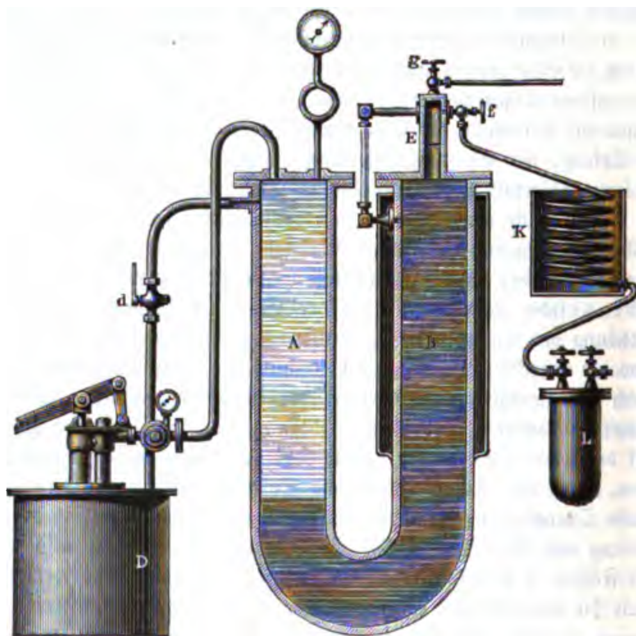
Bautin (Engl. Pat. Nr. 8820, 1887) verflüssigt Chlorgas, indem er damit einen dem Gase widerstehenden Recipienten füllt und darauf durch einen Luftcompressor Luft hineinpreßt, bis das Chlor verflüssigt ist.

Heinzerling (Deutsch. Pat. Nr. 49 280) will Chlor durch Abkühlung auf — 30° bis — 50° verflüssigen.

Hannay (Deutsch. Pat. Nr. 49742) will flüssiges Chlor durch Erhitzen von Chlorhydrat (vergl. S. 238) darstellen, wobei das Chlorhydrat in einem trichterförmigen, mit Blei ausgekleideten, geschlossenen Gefäße erwärmt wird, so daß sich Wasser und Chlor trennen, wobei letzteres in den flüssigen Zustand übergeht, aus dem verengerten Theile durch concentrirte Schwefelsäure (um es zu trocknen) durchtritt und schließlich in die eiserne Versandflasche eintritt.

Nach dem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Deutsch. Pat. Nr. 50329) kann man zwei verschiedene Apparate anwenden. In dem einen, Fig. 113, sind zwei Kessel *A* und *B* an ihrem unteren Theile mit einander verbunden. In *B* und dem unteren Theile von *A* befindet sich concentrirte Schwefelsäure (in der sich Chlor kaum auflöst), der obere Theil von *A* enthält

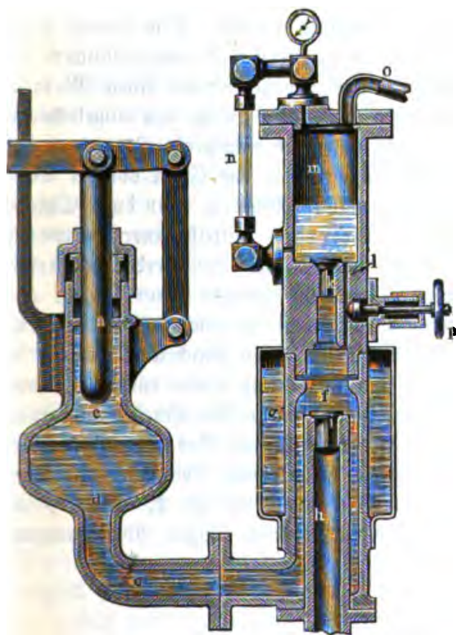
Fig. 113.



Petroleum, das auf der Säure schwimmt, und deren Angriff auf das Eisen möglichst verringert. Zur Füllung von *B* mit trockenem Chlorgase wird das Ventil *f* geschlossen und *g* und *d* geöffnet. Nach der Füllung werden *g* und *d* geschlossen, *f* geöffnet und nun Petroleum aus *D* vermittelst einer Pumpe nach *A* gedrückt. Während der Compression wird *B* durch ein Wasserbad u. dergl. auf 50 bis 80° erwärmt, damit sich kein flüssiges Chlor dort absetzt und damit die Schwefelsäure kein Chlor absorbirt. Aus dem Kessel *B* wird das Chlor durch den Dom *E* und die Kühlschlange *K* in den Drucktopf *L* gedrückt, wo es sich verflüssigt. Ein Flüssigkeitsstandsanzeiger auf *E* gestattet, den Stand der Schwefelsäure in *E* zu beobachten. Wenn sie den höchsten Stand erreicht hat, so schließt man *f*, öffnet *g* und *d* und beginnt mit einer neuen Füllung.

Nach dem zweiten Verfahren, Fig. 114, bewegt sich in einem U-förmigen Gefäße im linken Schenkel ein Pumpenkolben *a* in Petroleum *c*, das durch Schwefelsäure abgeschlossen ist, die den ganzen übrigen Theil des U-förmigen Gefäßes *def* erfüllt. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten ist der Schenkel erweitert, um die senkrechte Bewegung der Begrenzungsschicht zu vermindern und dadurch Emulsionen vorzubeugen. Der rechte Schenkel *f* steht durch ein Ventil *k* und eine Durchbohrung *l*, welche durch Ventil *p* verstellbar ist, in Verbindung mit dem Raume *m*. Dieses trägt einen Flüssigkeitsstandsanzeiger *n* und das Rohr *o*, durch das das comprimirte Chlor in die Kühlschlange *K* nach dem Topfe *L* (Fig. 113) gelangt. In *f* befindet sich noch ein Rohr *h* mit Ventil *i*, durch das beim Aufgang des Kolbens *a* trockenes Chlor nach *f* gesaugt wird. *f* wird durch das Wasserbad *g* auf 50 bis 80° erwärmt. Beim Heben des Kolbens *a* wird Chlor durch *h* und *i* eingesaugt, beim Niedergange durch *k* nach *m* gepreßt. Würde hierbei nur eine kleine Blase Chlor in *f* verbleiben, so würde sie beim Heben des Kolbens *a* einen großen schädlichen Raum erzeugen, da das Chlor zu seiner Verflüssigung auf $^1/_{16}$ comprimirt werden muß. Daher ist die Durchbohrung *l* angebracht; bei jeder Entlastung in *f* dringt von *m* nach *f* eine kleine Menge Schwefelsäure, welche bedingt, daß etwas weniger Chlor angesaugt wird, als dem Hub von *a* entspricht. In Folge davon wird beim Niedergange von *a* nicht nur sämmtliches Chlor nach *m* gedrückt, sondern auch noch so viel Schwefelsäure, als vorher durch *l* nach *f* geflossen ist. Ventil *p* wird nach dem Stande der Flüssigkeit in *m* eingestellt.

Fig. 114.



Folgende Metalle werden von trockenem Chlor weder für sich, noch in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure angegriffen: Gußeisen, Schmiedeisen, Stahl, Phosphorbronze, Messing, Kupfer, Zink, Blei. Kessel *A* und *B* bestehen aus Schmiedeisen, Topf *L* aus Stahl, Kühlschlange *K* aus Kupfer, die Ventile *f* und *g* aus Phosphorbronze, die Dichtungen für Flantschen und Ventilspindeln aus Blei, Gummi und Asbest.

Zur Aufbewahrung und zum Transport des flüssigen Chlors verwendet man starkwandige Gefäße aus Eisen oder Stahl, die man mit einer inneren Auskleidung aus Blei, Kupfer oder Messing versehen kann, um sie vor Abnutzung beim Eintritt von Feuchtigkeit zu schützen. Den Schutz der bewegten und mit Luft in

Berührung stehenden Theile erreicht man durch mit Schwefelsäure gereinigtes Petroleum-Ligroin oder geschmolzenes Vaselin.

Marx (Deutsch. Pat. Nr. 56 823) will verflüssigtes Chlor in folgender Weise darstellen. Genügend reichhaltiges Chlorgas wird in einen von außen gekühlten Cylinder eingeführt, in den ein Strahl kaltes Wasser, am besten salzhaltiges, eingespritzt wird, das mit dem Chlor festes Chlorhydrat bildet. Dieses fällt auf eine Siebplatte, durch welche das überschüssige Wasser abfließt. Wenn sich auf dem Siebe genügend Chlorhydrat angesammelt hat, wird das Chlorgas und das Wasser abgestellt, und durch ein geschlossenes Heizrohr auf 25 bis 30° erwärmtes Wasser (weniger gut Dampf) durchgeleitet; durch die Erhitzung wird aus dem Chlorhydrat reines Chlor frei, das in einem von außen gekühlten Cylinder wieder abgekühlt wird (wobei der mitgenommene Wasserdampf sich als Chlorhydrat ausscheidet), worauf man das getrocknete Chlor durch Druck und weitere Abkühlung gleich in den eisernen Transportflaschen zu einer Flüssigkeit verdichtet, ohne daß man dabei Pumpen anzuwenden braucht. Das Patent zeigt auch eine Vorrichtung zum Umfüllen aus den eisernen Transportflaschen in Gefäße aus chemisch widerstandsfähigerem Material, bestehend aus einem Metallmantel, in den ein Glaseinsatz durch einen plastischen Belag von eingekochtem Leinöl, Guttapercha, Kautschuk u. dergl. dicht anliegend eingepreßt ist.

Cutten (Engl. Pat. Nr. 89, 1892) schreibt vor, das Chlor vor der Verdichtung gründlich zu trocknen, erst durch äußere Wasserkühlung, dann durch Chlorcalcium und dann durch Schwefelsäure; es wird dann mittelst einer Pumpe in stählernen Behältern auf 4 Atm. comprimirt und die dabei frei werdende Wärme wird durch Kaltwasser-Schlangenröhren, die in dem flüssigen Chlor liegen, abgeleitet. Die uncondensirte Luft &c. kann durch ein Sicherheitsventil entweichen.

Die Versendung des flüssigen Chlors erfolgt in eisernen Flaschen („Bomben") die auf einen Druck von 50 Atm. geprüft sind und 60 kg Chlor enthalten, von 1,300 m Länge und 210 mm lichter Weite und 10 mm Wandstärke, mit zwei Ventilen, woraus man das Chlor nach Belieben entweder als Gas oder in flüssiger Form entnehmen kann. Hasenclever giebt hiervon eine Abbildung und Beschreibung in Chem. Ind. 1893, S. 373. Sie ähneln den Bd. I, S. 267, in Verbindung mit flüssigem Schwefeldioxyd gezeigten, mit einigen Abweichungen und Einzelheiten.

Siebzehntes Capitel.

Verwerthung der Manganlaugen.

Die bei der Chlorentwickelung fallenden Manganlaugen enthalten natürlich hauptsächlich Manganchlorür, daneben aber auch stets Eisenchlorid, die Chloride aller anderen etwa im Braunstein vorkommenden Metalle, eine bedeutende Menge freie Salzsäure und freies Chlor.

In der Fabrik zu Dieuze hatten z. B. nach P. W. Hofmann die Laugen durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

Manganchlorür	22,00
Eisenchlorid	5,50
Chlorbarium	1,06
Freies Chlor	0,09
Chlorwasserstoff	6,80
Wasser	64,55.

Black (Verhandlungen der Tyne Social Chemical Society) giebt die Analyse einer Abfallauge bei Anwendung von natürlichem Braunstein:

HCl	6,6220	=	6,622 Proc. HCl	
Al_2Cl_6	0,6200	=	0,500 „	„
$MnCl_2$	10,5700	=	6,120 „	„
Fe_2Cl_6	0,4551	=	0,310 „	„
H_2O	81,7329			
	100,0000	=	13,552 Proc. HCl	

Es waren also hier von 13,552 Thln. als Chloride und frei aufgefundener Salzsäure nur 6,120, also nur 45 Proc. an Mangan gebunden; rechnet man selbst, daß sämmtliches Mangan als Superoxyd vorhanden gewesen, und mithin eine der obigen gleiche Menge Salzsäure als Chlor fortgegangen sei, so beträgt von der dann resultirenden Gesammtmenge von 19,672 HCl die nützlich verwendete immer nur 62,2 Proc., die an Eisen und Aluminium gebundene 4,1 Proc., die freie Salzsäure 33,6 Proc. (vgl. S. 253).

Die saure Manganlauge ist von jeher eine Quelle von großer Verlegenheit für die Producenten von Chlor gewesen, da sie nicht nur beim Ablassen aus den Entwicklern einen furchtbar erstickenden, bei großen Mengen wohl einen Kilometer weit dringenden Geruch nach Chlor ausgiebt (S. 273), sondern auch in den Gewässern, in welche sie gelassen wird, alles Lebende tödtet, Fundamente von Gebäuden, Werften und Brücken angreift, die Böden von Schiffen beschädigt u. dergl. m. Zudem geht darin sämmtlicher Braunstein verloren. Es sind daher natürlich viele Vorschläge aufgetaucht, um diese sauren Laugen zu verwerthen; Vorschläge, welche zum Theil wesentlich nur auf der Verwerthung der in ihr noch befindlichen freien Säure fußen, zum Theil auch das Mangan in seinen sonstigen Eigenschaften nützlich zu machen suchen.

Viel wichtiger sind die Bemühungen gewesen, das Mangan aus den Chlorlaugen wieder in einen für die Chlorbereitung selbst tauglichen Zustand zu bringen, also „regenerirten Braunstein“ daraus zu machen. Ehe dies gelungen war, war durch die schnelle Ausdehnung der Chlorindustrie der Preis des natürlichen Braunsteins immer mehr gestiegen, und betrug in den Jahren 1871 bis 1873 das Doppelte des früheren. Dann aber trat ein gewaltiger Rückschlag ein, theils dadurch, daß das Weldon'sche Regenerationsverfahren einen vollständigen Erfolg erreichte und den Verbrauch an Braunstein auf einen geringen Theil des früheren reducirte, theils durch das ganz ohne Braunstein arbeitende Deacon-Verfahren, theils durch Auffindung von Braunsteinlagern an vielen neuen Fundstätten (S. 243).

Verwerthung des Mangans ohne Regeneration zu Dioxyd.

Laming (Engl. Pat. Nr. 11 944, 1847) schlug vor, aus Manganchlorür durch Kreide oder Gaswasser Mangancarbonat darzustellen und dies zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff zu benutzen. Später (Nr. 1480, 1859) schlug er vor, diesen oder anderswie erzeugten Niederschlag von $MnCO_3$, $Mn(OH)_2$ oder MnS durch Oxydation an der Luft, am besten gemischt mit Sägespänen &c., wirksamer zu machen. Das Mangan eignet sich in dieser Form wirklich sehr gut zur Absorption von H_2S, ist aber in der Gasindustrie durch Eisenhydroxyd, besonders in Form von Raseneisenerz, verdrängt worden. Für andere Fälle der H_2S-Absorption ist es von mir (Engl. Pat. Nr. 1108, 1866) und mehrfach von Weldon vorgeschlagen worden.

Auf ähnlichem Gebiete bewegt sich der Vorschlag von Dales (Engl. Pat. Nr. 2157, 1859), die Manganlaugen zur Desinfection von Fäcalstoffen zu benutzen, der noch öfters aufgetreten ist.

Zur Zersetzung von Schwefelnatrium, behufs der Fabrikation von Soda, verwerthet Gossage (Engl. Pat. Nr. 2630, 1856) Mangancarbonat neben anderen Carbonaten, das aus Chlorlaugen dargestellt werden soll.

Auch für die Schwefelregeneration aus Sodarückständen sind die Chlorlaugen von verschiedenen Erfindern herangezogen worden, theils um dadurch MnS zu fällen, theils auch nur zur Verwerthung der freien Säure, so von Townsend und Walker, Schaffner, P. W. Hofmann, Mond (vergl. Bd. II, S. 716 u. 733).

Ebenfalls auf der Bildung von Schwefelmangan beruht das Verfahren von Kuhlmann zur Darstellung von Chlorbarium aus Schwerspath (Compt. rend. 47, 464; patentirt durch Clark in England als Nr. 2650, 1856). Genau dasselbe Verfahren wurde nochmals als Nr. 1898 im Jahre 1860 von Seitz in England patentirt. Man sättigt darnach die freie Säure mit Witherit oder Kalkstein u. dergl., läßt die Flüssigkeit in einen Ofen laufen, welcher mit einem Gemisch von gemahlenem Schwerspath und Kohlen beschickt ist, und erhitzt das Gemenge in einem Flammofen mehrere Stunden lang, wobei Chlorbarium und Schwefelmangan zurückbleiben und Kohlenoxyd frei wird:



$$BaSO_4 + MnCl_2 + 4C = BaCl_2 + MnS + 4CO.$$

Die beiden ersteren werden durch Auslaugen getrennt und das Chlorbarium durch Eindampfen und Krystallisiren gewonnen. Nach Kuhlmann sind die günstigsten Verhältnisse: 100 Thle. gemahlener Schwerspath, 40 Thle. Kohle, 170 Thle. gesättigte Lösung von Manganchlorür, 13 Thle. Kalk oder Kreide; oder auch mit Weglassung des letzteren 320 bis 400 Thle. Chlormanganlauge, 100 Thle. Schwerspath, 30 bis 35 Thle. Kohle. Für das rückständig bleibende Schwefelmangan ist keine nützliche Verwendung gefunden worden, da es zu arme Röstgase für die Schwefelsäurefabrikation liefert. Später hat man dieses Verfahren wieder aufgegeben, da man das Manganchlorür für diesen Zweck durch Chlorcalcium ersetzen kann.

Eine Reihe von Vorschlägen bezieht sich auf Verwendung von Chlorlaugen, oder daraus dargestellten Präparaten, um das für die Eisen- und Stahl-

erzeugung nöthige Mangan zu liefern, z. B. Hunt (Engl. Pat. Nr. 81, 1855); Henderson (Engl. Pat. Nr. 3438, 1862); Schaffner (Wagner's Jahresber. 1868, S. 225). Seit Auffindung von an Superoxyd armen, aber für diesen Zweck durchaus tauglichen Manganerzen in großen Massen (S. 243) sind diese Vorschläge gegenstandslos geworden.

Auch in der Glasfabrikation hat man das aus Chlorlaugen mit Kalk gefällte Manganoxyd statt des sonst üblichen reinen Braunsteins verwendet (Wagner's Jahresber. 1873, S. 282).

Als Farbstoff wurde längere Zeit der mit Manganchlorür auf der Faser selbst erzeugte „Bistre", namentlich im Elsaß, vielfach verwendet, und zu diesem Zwecke in Thann krystallisirtes Manganchlorür dargestellt. Der durch Kalk in Chlorlaugen hervorgebrachte Niederschlag wurde von Crockford (Engl. Pat. Nr. 1860, vom Jahre 1863) als Körperfarbe vorgeschlagen.

Leykauf (Polyt. Journ. **190**, 70; Wagner's Jahresber. 1868, S. 326) will die Manganrückstände zur Herstellung eines Farbstoffes benutzen, welchen er Nürnberger Violett nennt, indem er sie eintrocknet, mit Phosphorsäure zusammenschmilzt, mit Ammoniak kocht, filtrirt, die Lösung zur Trockniß eindampft, wieder schmilzt und mit Wasser auskocht; das Violett bleibt dann im Rückstande.

Reines Manganchlorür soll man für obige Zwecke auf folgendem Wege erhalten. Nach Neutralisation der freien Säure soll man nach dem Patent von Muspratt und Gerland (Engl. Pat. Nr. 2922, 1856 und 1589, 1857) das Eisen durch Calciumcarbonat niederschlagen und durch Filtriren entfernen; dann wird durch Schwefelwasserstoff Kupfer, und nach Entfernung des Schwefelkupfers durch Schwefelcalcium (resp. Sodarückstände) Nickel, Kobalt und ein Theil des Mangans als Sulfüre niedergeschlagen; durch schwache Säure wird aus der Mischung das Schwefelmangan ausgezogen. Das Kupfer, Kobalt und Nickel, die man auch gleichzeitig durch Schwefelcalcium niederschlagen kann, werden dann auf die gewöhnliche Weise zu Gute gemacht und die Mutterlauge von Manganchlorür kann noch zur Regeneration des Braunsteins benutzt werden.

Die freie Säure der Chlorlaugen ist außerdem für viele Zwecke benutzt resp. zur Benutzung vorgeschlagen worden, z. B. von Kuhlmann zur Absorption des bei der trockenen Destillation von Knochen entstehenden Ammoniaks (Engl. Pat. Nr. 1620, 1855); von T. A. Cook zur Reinigung des Braunsteins selbst von Eisen, kohlensauren Erden ꝛc. (Pat. Nr. 2570, 1856); zur Darstellung von Kohlensäure aus Carbonaten von vielen Erfindern, zur Extraction von Kupfererzen von Häffely und von Deane (vorläufiger Schutz, Nr. 753, 1866; Chem. News **14**, 287).

Die Regenerirung von Mangandioxyd aus Manganlaugen.

Dies ist bei weitem die wichtigste Art der Verwendung der Chlorrückstände, und sie ist in einer großen Reihe von Vorschlägen angestrebt worden, welche hier kurz aufgezählt werden sollen. Der einzige erfolgreiche, der von Weldon, wird für sich ausführlich beschrieben werden.

Durch Einwirkung von atmosphärischer Luft auf mit Kalk gefälltes Manganoxydul. Dieses Verfahren, das zuletzt allein bewährte, ist zufällig auch das zuerst zur Regenerirung von Braunstein[1]) vorgeschlagene; Gossage schreibt in einem Patente vom 17. August 1837 (Nr. 7416) vor, die Manganbrühe mit Kalkmilch niederzuschlagen, die Chlorcalciumlösung abzulassen und den Rückstand mit Luft in lebhafte Berührung zu bringen. Der nächste Schritt in derselben Richtung geschah durch Binks und Macqueen (Pat. Nr. 1240, 1860), welche Luft in der Kälte, lieber aber auf 200 bis 300° oder noch mehr erhitzt, durch Wasser leiten, in dem mit Kalk gefälltes Manganoxydul suspendirt ist. Das dadurch erzeugte Superoxyd soll durch Pressen im feuchten Zustande, oder Befeuchten mit heißgesättigter Lösung von Manganchlorür und Trocknen zu Klumpen vereinigt werden. — Weldon's erstes Patent datirt vom 26. Juli 1866 (Nr. 1948); das weitere siehe unten.

Uebrigens hatte Binks 1839 (Nr. 7963) das Niederschlagen von Manganoxydul mit Alkalien und Erhitzen des Niederschlages an der Luft patentirt; doch scheint er mehr Gewicht auf die spätere Behandlung mit Salpeter zu legen (s. S. 286). Walters patentirt 1843 (Nr. 9676) die Erhitzung von Mangansulfat (als Rückstand von der Behandlung von Braunstein mit äquivalenten Mengen von Schwefelsäure und Salzsäure), mit Zulassung von „ein wenig“ Luft. Im Rückstand bleibe „Braunstein“, die entweichende schweflige Säure solle auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Glover (Nr. 1470, 1853) will durch Erhitzen von Manganchlorür an der Luft ein „schwarzes Manganoxyd“ regeneriren. Balmain (Nr. 723, 1855) schlägt die Manganlaugen mit Gaswasser nieder, gewinnt aus der Lösung Salmiak und aus dem auf Sand filtrirten Niederschlage durch Erhitzen zur Rothgluth Mangansuperoxyd; noch besser sei es für die Chlorentwickelung, wenn man dem feuchten Niederschlage vor dem Glühen Kalk zusetze; genau dasselbe patentirt Haeffely als Nr. 1505, 1858. Elliot (Nr. 2392, 1856) will wieder das von Eisen befreite Manganchlorür durch Hitze in freie Salzsäure und ein Gemenge von Manganoxydul und Superoxyd zersetzen, das durch schwache Säure von ersterem befreit werden soll. Pattinson (Nr. 2475, 1856) schlägt mit Kalk Manganoxydul nieder und setzt dies einer sorgfältig regulirten Hitze, erheblich unter dem Schmelzpunkte des Zinns, aus, um MnO_2 zu gewinnen. Ohne wesentliche Aenderung patentirt dies von Neuem Hunter als Nr. 1354, 1860. Als Nr. 2066, 1866 patentirt noch einmal Clark für Cotelle die Darstellung von Chlor neben Salzsäure durch einfaches Erhitzen von sauren Manganlaugen in einem Flammofen; im Rückstande soll Mangansuperoxyd bleiben; wenn man Salzsäuregas einleitet, so soll Mangansuperoxyd dasselbe continuirlich zu Chlor und Wasser zersetzen (natürlich mit Hülfe von Luftsauerstoff). Claus (Engl. Pat. Nr. 1054, 1867) patentirt dasselbe Verfahren; man soll das abgegebene Chlor durch in Wasser suspendirten Kalk oder Magnesia absorbiren und die Hypochlorite wieder mit Salzsäure zersetzen.

---

[1]) Der Kürze wegen spricht man, obwohl ungenau, oft von „regenerirtem Braunstein“, wenn man künstliches Mangandioxyd (Mangansuperoxyd) oder sogar ein Salz desselben, wie den Weldonschlamm, meint.

Das Verfahren von Jezler (Polyt. Journ. 215, 446) schließt sich eng an das (damals schon allgemein bekannte) Weldon'sche an, und arbeitet, wie dieses, auf die Darstellung eines Calciumdimanganits, 2 MnO_2, CaO, hin, will aber ein trockenes, pulverförmiges Product erzeugen. Man soll reine Manganchlorürlösung mit ziemlich dicker Kalkmilch fällen, von der zur Fällung nöthigen Menge Kalk noch einmal die Hälfte oder etwas mehr zusetzen, den Niederschlag nach dem Absetzen von der Flüssigkeit trennen und auf einer Unterlage von Sand auf Filtrirpapier ausbreiten. Sobald er sich leicht von dem Papier ablösen läßt, wird er abgenommen und unter gutem Umarbeiten und Zusatz des verdampften Wassers dauernd einer Temperatur von 30 bis 40° ausgesetzt. Wenn die Masse durch Sauerstoffaufnahme schwarz geworden ist, wird der größte Theil des Chlorcalciums ausgewaschen und eine Oxydation bei hoher Temperatur [was für einer?] im Luftstrome folgen gelassen, welche wiederholt durch Sauerstoffbestimmungen gemessen wird; nach beendeter Oxydation kann das Chlorcalcium völlig ausgewaschen werden. Nimmt man die erste Oxydation in flüssiger Form der Masse vor, so tritt ein Moment ein, wo der erst flockige und voluminöse Niederschlag dicht wird; dann ist auch das Chlorcalcium leicht zu entfernen. Immer ist aber darauf zu achten, daß durch das Auswaschen nicht zu früh Kalk ausgezogen wird; denn nur das richtige Mangankalkverhältniß läßt ein hochgradiges Dimanganit erwarten. Das Product ist oft braun, oft schwarz; es kommt in Bezug auf Salzsäureverbrauch den besten natürlichen Braunsteinen gleich, entwickelt den größten Theil des Chlors schon in der Kälte, und nur gegen Ende der Operation muß der Entwickler mäßig erwärmt werden. Pulverförmiger regenerirter Braunstein kann durch Zusatz von einigen Procenten halboxydirter Masse, welche noch nicht erhitzt war und Chlorcalcium enthält, zu Kugeln geformt werden, welche nach dem Trocknen Festigkeit besitzen. — Dieses Verfahren ist nie über das Laboratorium hinausgekommen.

Sehr wenig Aussichten auf praktische Verwerthung hat ein von Valentin als Nr. 1837, 1871 patentirtes Verfahren. Er will die Eigenschaft des Ferridcyankaliums benutzen, als Ueberträger von Sauerstoff auf Manganoxydul (in Form von gefälltem Schlamm, ganz wie bei Weldon) zu dienen; das entstehende Ferrocyankalium soll durch einen Luftstrom immer wieder zu Ferridcyankalium oxydirt und auf diese Weise eine continuirliche Wirkung ausgeübt werden, vergleichbar der Rolle, welche die salpetrige Säure im Schwefelsäureproceß spielt. Es soll weniger als 0,5 Proc. Ferridcyankalium vom Gewichte des Braunsteins zur Regenerirung desselben genügen; aber bei dem hohen Preise dieses Salzes würde schon dieser Verlust zu groß sein, und es ginge auch sonst nicht an, dasselbe in dem Braunstein zu lassen, da sonst furchtbar giftige Cyanverbindungen neben dem Chlor entstehen würden. Man müßte also das Ferridcyankalium durch Filtriren und Auswaschen des Mangansuperoxydschlammes gewinnen, dessen Volum im günstigsten Falle pro 1000 kg MnO_2 10 cbm, gewöhnlich aber mehr (bis 15 cbm), selbst nach dem Ablassen der Chlorcalciumlösung beträgt und würde daraus nur 4 kg Ferricyankalium erhalten, wenn alles wiedergewonnen würde!

De Sussex und Arrott (Pat. Nr. 10 296, 1844) wollen die aus den Laugen zu fällenden niederen Manganoxyde durch Glühen in einem Flammofen

mit den Hydraten oder Carbonaten von Kali oder Natron aufschließen und aus der beim Auslaugen der entstehenden Schmelze fallenden Lauge durch die Kohlensäure der Luft, oder künstlich eingeleitete, Mangansuperoxyd fällen.

Behandlung der niederen Manganoxyde mit schwacher Säure zum Auswaschen des MnO, wobei MnO_2 zurückbleiben soll. Dies ist einer der vielen, größtentheils unklaren Vorschläge in Binks' Patent von 1839. De Sussex und Arrott (Pat. Nr. 10 296, 1844) trocknen die Manganlaugen ein, erhitzen den Rückstand mit Kalk oder Magnesia und behandeln das so erzeugte Oxyd mit schwacher Salzsäure, um MnO aufzulösen; ebenso verfahren sie auch mit natürlichen geringhaltigen Braunsteinen. Dasselbe Verfahren wurde von Elliott und Pattinson noch einmal patentirt (Nr. 992, 1856).

Erhitzen von Manganchlorür mit Eisenoxyd. Macfarlane (Engl. Pat. Nr. 9234, 1884) mischt trocknes Manganchlorür mit dem ein- bis vierfachen Gewichte Eisenoxyd, und erhitzt bei 400° in einem durch Chlorcalcium getrockneten Luftstrom, wobei verdünntes Chlor fortgeht und ein Gemisch von Eisenoxyd mit Mn_2O_3 und MnO_2 zurückbleiben soll. Bei Behandlung dieses Gemisches mit Salzsäure werden fast nur die Manganoxyde, unter Chlorentwickelung, angegriffen und in $MnCl_2$ umgewandelt, während das Eisenoxyd fast unverändert bleibt. Die Mischung wird wieder eingedampft und der Rückstand wie im ersten Falle benutzt.

Glühen mit Natronsalpeter. Binks (Nr. 7963, 1839) erhitzt eingetrockneten Manganrückstand, oder irgend wie erhaltene niedere Manganoxyde mit Natronsalpeter in einer Retorte auf dunkle Rothgluth; man kann dazu auch noch Kalk oder Kreide setzen. Er nimmt 1 Thl. Natronsalpeter, 2 Thle. trocknen Chlorentwickelungsrückstand aus dem Verfahren mit Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein, 3 Thle. niedrigere Oxyde oder Carbonat des Mangans, nach seinem Verfahren erhalten; oder auf 1 Thl. Nitrat 8 Thle. trocknen Sulfatchlorrückstand und 3 Thle. Kalkhydrat oder Kalkcarbonat. Der Rückstand liefert nach dem Auswaschen Mangandioxyd; das gasförmig entweichende Stickoxyd soll mit einer weiteren Quantität von niederen Manganoxyden oder Mangancarbonat in feuchtem Zustande in Berührung gebracht werden. Dieser letzte Theil seines Vorschlages wiederholt sich in dem Patent von de Sussex und Arrott (1844). Gatty patentirt als Nr. 2230, 1857 wesentlich dasselbe wie Binks (s. auch Wagner's Jahresb. 1858, S. 23). Man soll zu Manganchlorür oder Mangansulfat ein Aequivalent Natronsalpeter setzen, die Mischung trocknen und in einer eisernen Retorte zur dunklen Rothgluth erhitzen. Im Rückstand bleibt schwarzes Manganoxyd mit dem Sulfat oder Chlorid des Natriums, welche man durch Auslaugen davon trennt; die entweichenden salpetrigen Gase sollen in Schwefelsäurekammern nützlich verwendet werden.

Dieses Verfahren wurde wieder von Kuhlmann (Compt. rend. 55, 247) aufgenommen, welcher jedoch die entwickelten salpetrigen Gase durch Luft und Wasser in Salpetersäure überführt; er will aus 100 Thln. Natriumnitrat auf diesem Wege 125 bis 126 Thle. Säure von 1,320 Vol.-Gew. erhalten haben, also nicht viel weniger, als bei der gewöhnlichen Salpetersäuredarstellung. Nach Péan de St. Gilles (Rép. Chim. appl. 1862, p. 338) fängt die Zersetzung bei

220^0 an und dauert 8 bis 10 Stunden. Der Rückstand ist aber nicht ein Superoxyd, sondern ein Oxychlorid des Mangans von der Zusammensetzung $3Mn_2O_3, MnCl_2$, also sehr ungünstig für Chlorentwickelung. — Eine Anwendung der salpetrigen Dämpfe nach Kuhlmann ist die, sie über Manganhydroxyd zu leiten, welches dadurch ebenfalls in Superoxyd übergehen soll. Kuhlmann behauptet (Beilstein, Chem. Großindustrie 1873, S. 42; Wagner's Jahresb. 1873, S. 281), daß hierbei wieder Manganonitrat gebildet wird, welches beim Erhitzen auf 200^0 Mangansuperoxyd zurückläßt und sämmtlichen Stickstoff als verwerthbare salpetrige Dämpfe, nicht als Stickoxydul oder Stickstoff abgiebt; der Luftsauerstoff könne also in unbegrenzter Weise auf das Manganoxydul übertragen werden. Kuhlmann hat hierauf ein englisches Patent genommen (Nr. 847, 1873; vergl. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 8, 167); er mischt beim Fällen der Manganlauge dieselbe nur mit einem Aequivalente Kalk, und will wohl deshalb 88 Proc. regenerirtes Superoxyd erhalten, während Weldon's Proceß nur 70 Proc. liefere [?]. Ein anderer Vorschlag des Patentes geht dahin, das Manganoxydhydrat auf groben Matten abtropfen zu lassen und zur Bessemerstahlfabrikation zu benutzen (vergl. S. 281).

In dieser Classe gehören eigentlich auch die im 23. Capitel zu beschreibenden Verfahren, bei denen Mangannitrat durch Erhitzen in MnO_2 umgewandelt wird, wie Schlösing's Verfahren u. a. m.

Erhitzen von kohlensaurem Manganoxydul. Dieses Verfahren wurde von Dunlop am 31. Mai und 22. Novbr. 1855 (Nr. 1243 und 2637) patentirt und viele Jahre lang, vielleicht noch heute, in der Tennant'schen Fabrik in Glasgow ausgeübt. Inzwischen hatte auch Gossage darauf ein Patent genommen (Nr. 1963, 30. August 1855), kam aber zu spät. Die Verbesserung von Clemm (Polyt. Journ. **173**, 128), wonach man statt des dabei nöthigen Calciumcarbonats Magnesiumcarbonat nimmt, um dann durch Glühen des Chlormagnesiums Salzsäure zu regeneriren, hat sich nicht in die Praxis einführen können. Ebensowenig ist dies der Fall gewesen mit dem Vorschlage von Binks und Macqueen (Pat. Nr. 1240, 1860), heiße Luft durch in Wasser suspendirtes Mangancarbonat zu leiten. Die dem Dunlop'schen und den ähnlichen Verfahren zu Grunde liegende Reaction ist übrigens, wie es scheint, von Forchhammer entdeckt und ist namentlich von Reißig für eine große Anzahl von Temperaturen und verschiedene Dauer der Erhitzung untersucht worden (Ann. Chem. Pharm. **103**, 27; Wagner's Jahresb. 1857, S. 106); am günstigsten fand er eine Temperatur von 300^0 und dreistündige Einwirkung, wobei das Product etwa 73 Proc. MnO_2 enthielt und der Formel $2MnO_2, MnO$ entsprach. [Dies würde genau mit der Weldon'schen Theorie stimmen, nach welcher auch bei seiner Regenerationsmethode die Reaction bei der Bildung eines „sauren manganigsauren Salzes" stehen bleibt.]

Das Verfahren von Dunlop ist folgendes. Die sauren Manganlaugen werden zunächst in offenen Rührapparaten mit gemahlener Kreide neutralisirt, wobei zugleich das Eisen (als Hydroxyd), aber unter diesen Umständen kein Mangan niederfällt. Darauf werden die neutralen Laugen in sehr große, liegende, cylindrische Kessel von Eisenblech gepumpt, etwa 3 m Durchmesser auf 24 m

Länge, welche mit einem Rührapparat versehen sind, dessen Axe mit derjenigen der Cylinder parallel läuft. Hier wird die Lauge mit der nöthigen Menge gemahlener Kreide versetzt, wobei ein Ueberschuß sorgfältig vermieden werden muß, und nach hermetischem Verschluß des Kessels Dampf eingelassen, so daß der Druck auf 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären steigt. Durch den Druck, die Hitze und das Umrühren wird in etwa 24 Stunden eine vollständige wechselseitige Zersetzung der Salze bewirkt, so daß eine Lösung von Chlorcalcium und ein weißer Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul entsteht, während unter gewöhnlichen Umständen keine solche Zersetzung eintritt. Der ganze Kesselinhalt wird durch Dampfdruck in höher angebrachte Reservoirs gepreßt, wo die Flüssigkeit und der Niederschlag sich durch Absetzen von einander trennen, die Chlorcalciumlösung wird abgelassen, der Niederschlag gut ausgewaschen, gepreßt, und auf eisernen Platten theilweise getrocknet. Er kommt nun in flache eisenblechene Kästen, welche auf Rädern laufen und in einen eigenthümlichen Ofen eingeführt werden. Dieser besteht aus vier über einander liegenden, durch Gewölbe von einander getrennten Stockwerken, welche jedes 12 jener kleinen Eisenwagen halten; im Innern liegen Eisenbahnschienen, auf denen die Wagen leicht fortbewegt werden können. Der Ofen wird von außen geheizt, so daß seine Temperatur etwa 315° erreicht; unten ist sie am höchsten. Ein Luftstrom streicht von dem untersten Stockwerke an durch alle vier hindurch. Jeder frische Wagen wird an dem einen Ende des obersten Stockwerkes eingeführt, wo er noch der kühlsten Temperatur und einer an Sauerstoff schon ziemlich armen Atmosphäre begegnet; allmälig werden die Wagen vorgeschoben, indem der am Ende je eines Stockwerkes befindliche in das nächst untere wandert, und so begegnen sie einer immer wärmeren und sauerstoffreicheren Luft, welche die Umwandlung des feuchten Manganocarbonats in Mangansuperoxyd befördert. Die Feuchtigkeit muß durch öfteres Aufspritzen von Wasser erneuert werden. Indem je ein neuer Wagen alle Stunden eingeschoben wird, und alle anderen demgemäß vorrücken müssen, bleibt jeder derselben 48 Stunden in dem Ofen. Wenn sie herauskommen, zeigt ihr Inhalt einen Gehalt von etwa 72 Proc. MnO_2; das Uebrige besteht nur aus niederen Manganoxyden und etwa 2 Proc. Calciumcarbonat. Die dickbreiförmige Substanz wird wie gewöhnlich mit Salzsäure auf Chlor verarbeitet und löst sich viel leichter als gewöhnlicher Braunstein auf. — Die Einrichtung für diesen Proceß ist ungemein kostspielig, und ist selbst in der Tennant'schen Fabrik nie für sämmtliche Chlorrückstände durchgeführt worden; außerhalb jener Fabrik scheint sie nur in der Fabrik von Kestner in Thann kurze Zeit versucht (Wagner's Jahresb. 1858, S. 122), aber wegen zu hohen Kohlenpreisen wieder aufgegeben worden zu sein (Hofmann, Report by the Juries 1862, p. 37).

Für die Chlorfabrikation ist das Dunlop'sche Verfahren von der Firma Tennant in ihrer um 1870 erbauten Fabrik zu Hebburn gar nicht eingeführt, und auch in der Mutterfabrik zu St. Rollox schon längst aufgegeben worden, soll aber in der letzteren noch zur Darstellung von reinem Manganoxyd für specielle Zwecke ausgeübt werden.

Neuerdings ist in derselben Fabrik (St. Rollox) die Regeneration von MnO_2 vermittelst Bildung von $MnCO_3$ auf anderem Wege versucht worden. Camp-

bell und Boyd (Engl. Pat. Nr. 10187, 1888) erhitzen Manganchlorür mit Schwefelsäure und mehr Braunstein, wodurch fast alles Chlor in freiem Zustande erhalten wird, während das Mangan in Sulfat übergeht. Dieses wird in Wasser aufgelöst und mit Ammoniumcarbonat [jedenfalls im Zustande von rohem Gaswasser!] behandelt, wodurch Mangancarbonat erhalten wird, das wie oben zu MnO_2 regenerirt wird, neben Ammoniumsulfat, das verkauft werden muß. [Dieses Verfahren, wenn überhaupt brauchbar, ist augenscheinlich nur sehr beschränkter Anwendung fähig.] Das Patent Nr. 18056, 1888, modificirt den ersten Theil des Verfahrens dahin, daß man Salzsäuregas in eine Lösung von Mangansulfat streichen lassen soll, der so viel MnO_2 zugesetzt ist, daß mit Hülfe von weiter zugesetzter Schwefelsäure alles Chlor des HCl in Freiheit gesetzt wird. (Vergl. auch weiter unten ihre neueren Patente bei den verschiedenen Chlorverfahren im 23. Capitel.)

Das alte Weldon-Verfahren zur Regeneration von Braunstein.

Die zahlreichen Vorschläge zur Regeneration des Mangansuperoxyds sind sämmtlich fruchtlos geblieben, mit nur zwei Ausnahmen, nämlich den Verfahren von Dunlop und von Weldon. In allen übrigen Fällen kostet entweder die Wiedergewinnung des Mangansuperoxyds mehr als frischer Braunstein, oder das durch das betreffende Verfahren erzeugte Chlor ist so verdünnt, daß man damit nur ganz schwachen Chlorkalk darstellen könnte, oder aus anderen Gründen ist ein ökonomischer Erfolg des Verfahrens unmöglich, jedenfalls wenigstens nicht erreicht worden. Von den eben erwähnten Ausnahmen kommt das Dunlop'sche Verfahren, obwohl danach noch im Jahre 1880 5000 Tonnen Chlorkalk jährlich dargestellt wurden, hier nicht weiter in Betracht, da es aus den angeführten Gründen sich nicht über seine Ursprungsstätte, die Tennant'sche Fabrik zu Glasgow, hinaus verbreitet hat; dieselbe Firma führte in ihrer neuen großen Fabrik zu Hebburn nicht das Dunlop'sche, sondern das Weldon'sche Regenerationsverfahren ein, was jeden weiteren Commentar unnöthig macht (S. 288).

Die Regeneration von Mangansuperoxyd durch Einwirkung eines Luftstromes auf mit Kalk gefälltes Manganoxydulhydrat ist schon mehrfach vorgeschlagen worden (s. S. 282 ff.); am nächsten kam dem richtigen Verfahren dasjenige von Binks und Macqueen (1860); aber auch diese vermochten keinen Erfolg damit zu erzielen. Den richtigen Weg gefunden zu haben, ist das unbestrittene Verdienst von Walter Weldon, der sich damit zu einem der größten technischen Chemiker emporgeschwungen hat, obwohl er ursprünglich gar nicht Chemiker, sondern Journalist war, und noch gar keine chemische Fabrik gesehen hatte, als er anfing, sich mit der Sache zu beschäftigen. Man muß jedoch hinzusetzen, daß Weldon, wie es sein erstes Patent von 1866 zeigt, anfangs auch nicht auf dem richtigen Wege war, und erst auf denselben kam, als er, zum Glück für die chemische Industrie, Gelegenheit fand, in der Fabrik von Gamble zu St. Helens das Verfahren weiter auszuarbeiten. Namentlich wurde er auch in der Ausführung der technischen Details durch den Dirigenten der Fabrik, Bramwell, sehr nachdrücklich unterstützt, und hätte wohl ohne dessen große technische Erfahrung

noch lange nicht eine praktisch brauchbare Form des Apparates aufgefunden, wie er selbst immer anerkannt hat.

Weldon's Verfahren gründet sich darauf, daß frisch gefälltes Manganhydroxydul, wenn es in einer Lösung von Chlorcalcium suspendirt ist, und wenn ein Ueberschuß von Kalk zugegen ist, mit Leichtigkeit vermittelst eines durch die Flüssigkeit getriebenen Luftstromes in Superoxyd verwandelt wird. Es ist dieser Ueberschuß von Kalk, welcher das Oxydationsverfahren durch einen Luftstrom erst praktisch brauchbar macht. Daß man eine gewisse Oxydation des Manganoxyduls erreichen könne, wenn man zu den gewöhnlichen Manganlaugen ein Aequivalent von Kalk setzt, also gerade genug, um $Mn(OH)_2$ zu fällen, war schon längst bekannt; aber diese Oxydation blieb auf einer so niederen Stufe stehen, daß sie praktisch unbrauchbar war. Weldon fand, daß, wenn man Manganoxydul für sich auf nassem Wege mit Luft behandelte, man höchstens die Hälfte desselben in Superoxyd verwandeln kann, also nur Mn_2O_3 entsteht; wenn man aber eine gewisse Menge Kalk zu dem Manganoxydul setzt, so kann man unter günstigen Umständen das letztere völlig in MnO_2 umwandeln, und zwar in weniger als einem Zwanzigstel der Zeit, welche zur Erzeugung von Mn_2O_3 nothwendig ist, wenn kein Kalk zugegen ist. Damit war der Schlüssel zu dem glänzenden Erfolge gegeben, welchen Weldon's Verfahren gehabt hat. Außerdem muß man aber auch anerkennen, daß die technischen Einzelheiten des Apparates sowohl als des Verfahrens von Weldon mit großer Beharrlichkeit und Umsicht so weit ausgearbeitet wurden, daß man überall ohne jede Schwierigkeit nach seinen Angaben den Apparat bauen und in Betrieb setzen konnte. Von dem früheren, ökonomisch ganz erfolglosen Vorschlage von Binks und Macqueen war es noch himmelweit bis zu dem Weldon-Processe, wie er einen integrirenden Theil fast jeder größeren Sodafabrik in England ausmacht und auch auf dem Continent vielfach zu finden ist — ein Proceß, welcher fast leichter und sicherer durchzuführen ist, als irgend eine andere der längst bekannten Operationen in der Schwefelsäure- und Sodafabrikation. In England und auch in Frankreich (wie die Verleihung der großen Lavoisier-Medaille an Weldon und des Grand Prix der Pariser Ausstellung von 1878 beweist) würdigte man in vollem Maße das eminente Verdienst Weldon's um die chemische Industrie und, durch Verwohlfeilerung des Chlorkalks, um die Bleicherei, Papierfabrikation, Hygiene, kurz um die Menschheit überhaupt; und auch in Deutschland ist dasselbe, wenn auch etwas später, ebenso anerkannt worden.

Das Weldon'sche Regenerirungsverfahren für Mangansuperoxyd ist in untrennbarer Weise mit seiner Darstellung von Chlor aus dem regenerirten Superoxyd verbunden. Es wird im Großen und Ganzen überall nach denselben Principien und in ähnlichen Apparaten ausgeführt, und soll im Folgenden die Beschreibung einer Einrichtung gegeben werden, womit man bei einfacher Tagesarbeit bis 6000, bei Tag- und Nachtarbeit etwa 12000 kg stärksten Chlorkalk täglich darstellen kann; doch sollten dann die Entwickler größer als hier gezeichnet sein, etwa so wie sie später im Einzelnen wiedergegeben werden sollen. Fig. 115 ist eine Ansicht des Apparates von einer Seite, Fig. 116 ein Horizontalschnitt nach der Linie *AB* von Fig. 115, Fig. 117 ein Querschnitt nach der Linie *CD* von Fig. 116.

EE sind die Chlorentwickler, welche hier als 2,1 m im Quadrat und 3 m hoch und von viereckiger Gestalt angenommen sind; ihre Einzelconstruction wird unten beschrieben werden. *T* ist ein Entwickler gewöhnlicher Construction, welcher zum Auflösen von natürlichem Braunstein, zum Ersatz von Verlusten bei der Regeneration, dient, und welcher so hoch aufgestellt ist, daß man seine Manganlaugen direct in einen der Weldon-Chlorentwickler *E* ablassen kann. *F* ist der Neutralisirungssumpf, in welchen die Manganlaugen aus *E* kommen; auch für diesen wird unten eine genauere Beschreibung folgen. *G* ist eine Pumpe von Gußeisen mit bronzenen Kolben, Ventilen ꝛc., mittelst deren die neutrale, eisenfreie Manganlauge durch das Rohr *a* nach den Klärgefäßen *HH* von Eisenblech geführt wird. Die Pumpen sind an eine direct wirkende eigene Maschine angehängt, haben einen Cylinderdurchmesser von 152 mm, sind nach dem Plunger-Princip gebaute doppelt wirkende Saug- und Druckpumpen und äußerst solid construirt, um wenig Reparaturen ausgesetzt zu sein. Namentlich müssen auch die Ventile leicht zugänglich sein. Sie arbeiten mit Saug- und Druckröhren von 100 bis 125 mm Weite. Zuweilen wird das Saugrohr, soweit es in die Manganlauge im Sumpfe eintaucht, um ein Gelenk drehbar gemacht, damit es für gewöhnlich vor Berührung mit der sauren Flüssigkeit geschützt ist und nur nach Abstumpfung der Säure in diese hineingelassen zu werden braucht, wenn die Pumpe in Gang gesetzt werden soll; anderenfalls muß man stets einige entsprechende Rohrstücke zur Stelle haben, weil sie schnell durchgefressen werden. In dem Steigrohr der Pumpe muß ein Ablaßhahn für die Flüssigkeit angebracht sein, damit diese nach dem Pumpen in den Sumpf zurücklaufen kann. Um ungleichmäßigen Druck möglichst zu vermindern und gewissermaßen als Windkessel zu dienen, ist das obere Ende des Steigerohres *a* zwei Meter über die seitliche Abbiegung desselben zu den Klärgefäßen erhöht.

Die Manganlaugen-Klärgefäße *HH* sind von 7 bis 9 mm starkem Kesselblech genietet oder aus gußeisernen geflanschten Platten zusammengeschraubt, mit den gewöhnlichen Verstärkungsstreben. Man hat öfters versucht, hölzerne, gut kalfaterte Tröge anzuwenden, und an anderen Orten solche mit Blei ausgeschlagen angewendet; aber nach sehr trüben Erfahrungen mit beiden Constructionen muß ich entschieden davor warnen, da die Mehrkosten der eisernen Gefäße bei den anderen Bauarten durch die Reparaturkosten und die durch den Aufenthalt dabei verursachten Verluste in sehr kurzer Zeit reichlich aufgewogen werden. Wenn die Manganlaugen gut neutralisirt sind, so greifen sie das Eisen gar nicht an. Solcher Klärgefäße müssen selbst in kleineren Fabriken mindestens zwei vorhanden sein, damit die Laugen in dem einen sich absetzen können, während in das andere gepumpt wird; sie werden stets als ein Trog mit einer verticalen Scheidewand gebaut. Jede der so gebildeten Abtheilungen enthält ein weites Ablaßrohr mit Schütze *b* nicht weit über dem Boden; nach innen geht dieses in ein durch Drehgelenk damit verbundenes eisernes Rohr (wie bei der Auflösung der Soda, Bd. II, S. 596) oder manchmal in ein 100 mm weites Kautschukrohr über, welches man also höher oder tiefer stellen und dadurch die Flüssigkeit von dem Schlamme ganz klar abziehen kann; nach außen gehen beide in ein gemeinsames Eisenrohr von 100 mm Weite über, welches sich nochmals (auf der Zeichnung

nicht angegeben) theilt und an jeden der beiden Oxydationsthürme *OO* einen mit einer Schütze abzuschließenden Zweig aussendet. Diese Zweige münden in zwei Drittel der Höhe der Thürme ein. Die Manganchlorürlauge wird von dem Steigrohr *a* aus abwechselnd in eines oder das andere der Klärbassins gepumpt, wozu in den meisten Fabriken besondere Ventile vorhanden sind; doch verrichtet ein hölzerner oder eiserner Kasten *k* auf der Scheidewand mit je einem durch einen Pflock verschließbaren Loche für jede der beiden Abtheilungen genau dieselben Dienste. Ferner hat jedes der Bassins ein großes conisches Bodenventil mit einer über den oberen Rand des Bassins hinausragenden Griffstange *l*; diese werden benutzt, um den angesammelten Schlamm von Zeit zu Zeit zu entfernen. Nach unten gehen sie in (nicht gezeichnete) weite hölzerne oder eisenblechene Rinnen aus, welche den Schlamm zur weiteren Behandlung nach einer passenden Stelle führen.

Eine passende Dimension für jedes der beiden Bassins *HH* ist 3,6 m × 4,8 m, auf 2 m Höhe. Da sie, wenn sie voll sind, nahe an 50 Tonnen, zusammen also 100 Tonnen, ohne ihr Eigengewicht von drei bis vier Tonnen fassen, so müssen sie sehr solid aufgestellt sein, um so mehr, als sie in bedeutender Höhe über dem Boden angebracht sind. Dies geschieht stets vermittelst eines Gerüstes von starken (30 bis 35 cm) Balken, welche sich auf demselben Fundamente erheben, das die Manganschlammbassins *SS* trägt. Dieses Gerüst ist auf der Zeichnung angedeutet, ohne daß seine specielle Bauart gerade maßgebend sein soll; alle Treppen, Gänge ꝛc. sind als die Uebersicht störend fortgelassen.

Zunächst haben wir die Oxydationsthürme *OO* zu betrachten, in denen die eigentliche Regenerirungsarbeit vor sich geht. Es sind Cylinder von 9 bis 10 mm dickem Eisenblech (das oberste Drittel, welches nur für Aufnahme des Schaumes, aber nicht von Flüssigkeit dient, kann $^1/_3$ schwächer sein), unten mit einem flachen Boden versehen, oben offen. Sie stehen auf einem starken, gemauerten oder aus gußeisernen Säulen bestehenden Fundamente, auf welchem auch ein Balkengerüst aufgestellt ist, das die Thürme vor seitlichen Bewegungen schützt; bei der starken Erschütterung, welche sie beim Durchpressen der Luft auszuhalten haben, ist dies durchaus nicht überflüssig. Die Oxydationsthürme werden mit klarer Manganchlorürlauge durch die schon erwähnten Röhren *bb*, und mit Kalkmilch entweder direct von der Pumpe *L* durch das Steigrohr *c*, oder, was vorzuziehen ist, aus dem Eisenbottich *M* (in Fig. 116 weggelassen) gespeist, in welchen die Kalkmilch zunächst eingepumpt wird und welcher sich in jeden der beiden Thürme durch ein besonderes Ventil *mm* entleert. Hier sind diese nur als Conus-Ventile angedeutet; in der That müssen sie aber derart construirt sein, daß man sie vom Fuße des Thurmes aus in beliebiger Weise reguliren kann. Auch das obere Kalkgefäß *M* muß mit einem Rührwerk versehen sein; da aber die Anwendung von Maschinerie so hoch oben mit Schwierigkeiten und Kosten bezüglich der Transmission verbunden ist, so wird sich hier die Anbringung von Körting'schen Gebläsen zum Umrühren mittelst eines Luftstromes empfehlen. Die dabei eintretende Verdünnung mit Dampf wird bei der kurzen Dauer des Rührens wenig schaden. Oder man kann auch ein kleines Zweigrohr des großen Gebläses hineinleiten, um durch den Luftstrom die Kalkmilch aufzu-

rühren. Wenn dieses Gefäß M nicht vorhanden ist, so bleiben die Thürme ganz unbedeckt, und auch so wird nur ein kleiner Theil ihrer Oberfläche von Tragebalken &c. bedeckt. Ferner tritt in die Thürme das 175 mm weite Gebläseluftrohr d ein, welches, von dem Windkessel R herkommend, an jeden Thurm einen Zweig mit Ventil abgiebt; das Rohr muß, trotz der größeren Kosten und des Reibungsverlustes, bis auf die Höhe des Thurmes geführt werden und dann wieder inwendig bis auf dessen Boden hinabsteigen; anderenfalls würden bei dem Schütteln des Thurmes während des Durchblasens die Verbindungsflanschen nicht dicht zu halten sein. Dasselbe gilt für das Kalkrohr und das Dampfrohr; da aber für das Manganchlorürrohr b eine feste Verbindung mit dem Thurme nicht zu umgehen ist, so habe ich es für sehr zweckmäßig gefunden, in dieses Rohr zwischen den Thürmen und den Bassins HH ein gleich weites (100 mm) Kautschukrohr einzuschalten, welches in der That die Fortpflanzung der Stöße in OO auf die Bassins HH vollkommen hinderte.

Das Luftrohr d geht bis auf den Boden von O herab und verzweigt sich dort kreuzförmig, oder in irgend anderer Weise, so daß die Luft in möglichst viele Strahlen vertheilt wird. Zu diesem Zwecke sind die Zweige am Ende verschlossen, aber ihrem Laufe entlang mit einer Reihe von 25 mm weiten Löchern, schief nach unten gebohrt (Fig. 117 a), versehen; so dringt der Schlamm nicht so leicht in sie ein. Ferner hat jeder Thurm ein 50 mm weites Dampfrohr (nicht in der Zeichnung angegeben), welches ebenfalls über den oberen Rand des Thurmes hinein auf dessen Boden geht und sich dort verzweigt; der dazu gehörige Hahn ist außen am Thurme in bequemer Höhe angebracht, da wo der Beobachter sich aufhält. Für denselben ist auch, also etwa 1,5 m über der Basis des Thurmes, ein Probirhahn (12 mm) angebracht. Ueberhaupt findet man meist an der Thurmbasis ein kleines Laboratorium angebaut, von welchem aus die Probirhähne, Dampfhähne und die Ventile für die Kalkmilch direct zugänglich sind, und welches auch durch offene Verbindung oder mindestens durch ein Sprachrohr mit dem Maschinenhause für die Gebläsemaschine communicirt. Vom Boden der Thürme gehen ferner die 150 mm weiten Ablaßröhren nn aus, welche, jede mit einer Abschlußschütze versehen, sich in einem gemeinsamen Rohre e fortsetzen, das über jedem der Manganschlammbassins einen Zweig mit 100 mm weiter Schütze abgiebt.

Die Mangansuperoxyd-Schlammbassins SS sind ganz analog gebaut wie die Manganchlorürbassins HH, auch von gleicher Größe; doch müssen ihrer mindestens drei, besser vier vorhanden sein. Von inneren Einrichtungen haben sie jedes ein 50 mm weites Kniegelenkrohr i in ihrem Innern zum Ablassen der Chlorcalciumlauge, welche nach außen in ein gemeinschaftliches Rohr oder besser in eine offene eiserne Rinne münden, und von da nach einem Schlammsammler führen. Am Boden ist ein mindestens 100 mm weites Ablaßrohr f mit Ventilschütze, welches in das Hauptrohr g übergeht, von welchem aus jeder der Chlorentwickler E durch das mit Schütze versehene Rohr k gespeist wird.

Zur Hervorbringung des Luftstromes dient folgende Einrichtung. Zwei Dampfkessel NN von etwa 1,8 m Durchmesser und 9 m Länge liefern

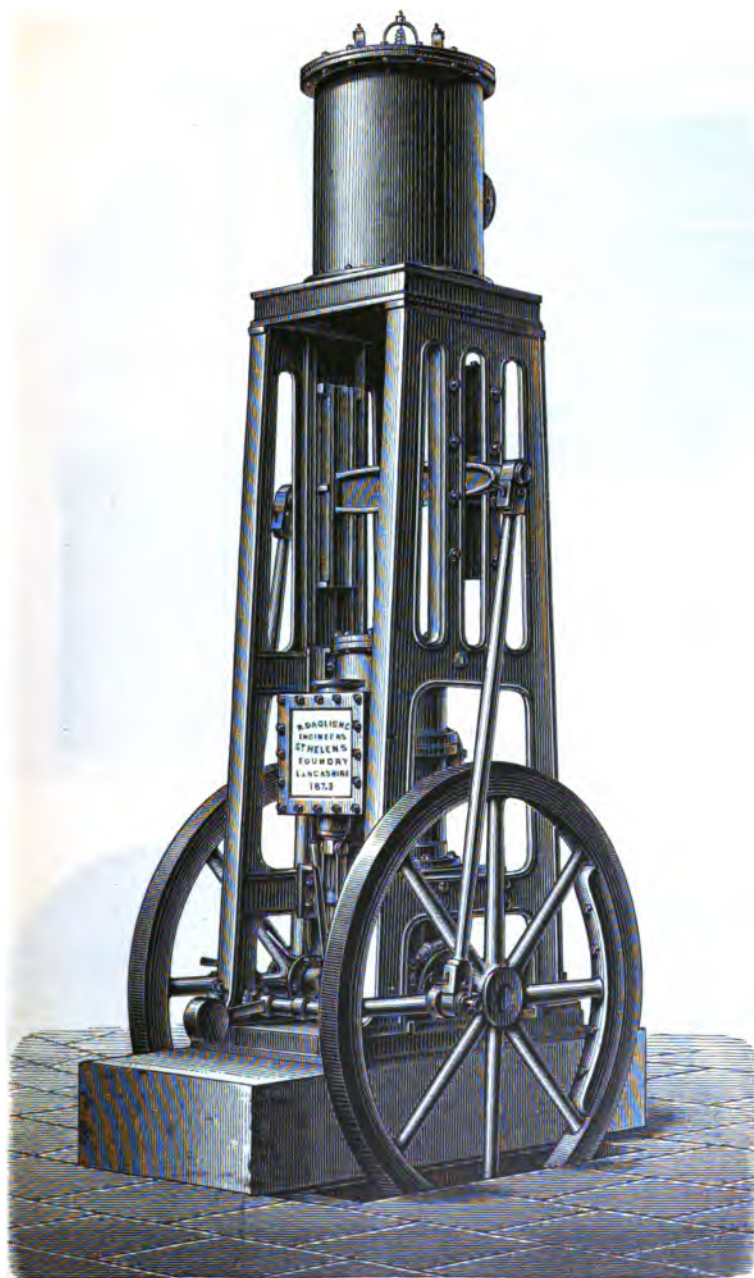
den Dampf für die Gebläsemaschinen *P*, sowie sämmtlichen übrigen Dampf, welcher in dem Processe erforderlich ist, also für die Oxydationsthürme, das Kalklöschen, die Chlorentwickler, die Pumpen und Rührwerke. Im Nothfalle, z. B. bei Reinigungen und Reparaturen, kann auch ein Dampfkessel für sich fungiren, kann dann aber nicht alle Arbeiten auf einmal verrichten. Die Gebläsemaschine *P* ist hier als horizontale Zwillingsmaschine angegeben, mit zwei Dampfcylindern von 46 cm Durchmesser und Luftcylindern von 66 cm Durchmesser und 62 cm Hub; selbst einer dieser Cylinder kann schon für sich fungiren, wenn auch nicht so gut, und im Falle von Reparaturen ausreichen. Die Ventile der Gebläsecylinder sind sämmtlich von Kautschuk; die Einlaßventile in der Art von Venenklappen, an den beiden Stirnseiten der Cylinder; die Auslaßventile als breite Klappen an der Oberseite der Cylinder. So werden sie von Neill & Son in Bold gebaut; andere ziehen die in Fig. 118 abgebildete verticale Maschine von R. Daglish & Co. in St. Helens vor, mit Dampfcylinder von 51 cm, Gebläsecylinder von 69 cm Durchmesser, 91 cm Hub und Schwungrad von 2,5 m Durchmesser. Sehr gute Gebläsemaschinen für den Weldonproceß (mit Corlißsteuerung) werden von Jos. Pallenberg in Mannheim geliefert. In neuerer Zeit haben sich die Luftcompressoren der Maschinenfabrik Burkhardt & Co. in Basel, welche trocken und sehr ökonomisch arbeiten, große Verbreitung verschafft.

Die Gebläseluft geht von der Maschine zunächst in einen Windkessel oder Regulator *R* von beliebiger Form, und aus diesem durch das 175 mm weite Rohr *d* nach den Oxydationsthürmen. An dem Windkessel ist ein Manometer und ein Rohr zum Ablassen des Wassers angebracht, welches davon herrührt, daß die Gebläsecylinder durch Wasser geschmiert werden, wozu besondere Einlauftrichter an ihren Stirnenden vorhanden sind, in welche ein feiner Wasserstrahl continuirlich einläuft (was bei den Burkhardt'schen Compressoren fortfällt).

Je nach der zu leistenden Arbeit wird man bei den Gebläsemaschinen mit 40 Hüben pro Minute auskommen, oder wird bis auf 60 Hübe gehen müssen. Man kann auf jede Tonne zu fabricirenden Chlorkalks circa 8000 bis 9000 cbm Luft oder eine einstündige Leistung von 40 bis 45 Pferdestärken rechnen (s. u.). Den Abdampf wird man zur Vorwärmung des Speisewassers, der Kalkmilch etc. nützlich verwenden können.

Zum Bereiten der Kalkmilch dienen die beiden Eisencylinder *I* und *K*, jeder etwa 2 m hoch und 2,3 m weit, welche sehr bequem, wie hier angedeutet, unterhalb der Schlammbassins aufgestellt werden können; davon dient der eine *I* zum Löschen des Kalks und Bereiten der Kalkmilch, der andere *K* zum Aufbewahren derselben und als Sumpf für die Kalkpumpe *L*; letzterer ist im Boden versenkt, so daß der ganze Inhalt von *I* nach *K* ablaufen kann. Die Figuren 119 und 120 (a. S. 294) geben die Kalkmilchcylinder in größerem Maßstabe wieder. Eine kleine an *I* angebolzte Dampfmaschine *a* treibt die Rührwerke beider Cylinder. In *I* befindet sich zur Aufnahme des Kalks ein aus durchbrochenen Eisenplatten gebildeter Korb *b*, welcher in Gestalt eines Drittel- oder halben Ringes das obere Drittel der Höhe von *I* umfaßt; der oberste Querarm des Rührwerkes muß dem entsprechend kürzer sein. Der Hahn *c* dient zum Ablassen der Kalkmilch

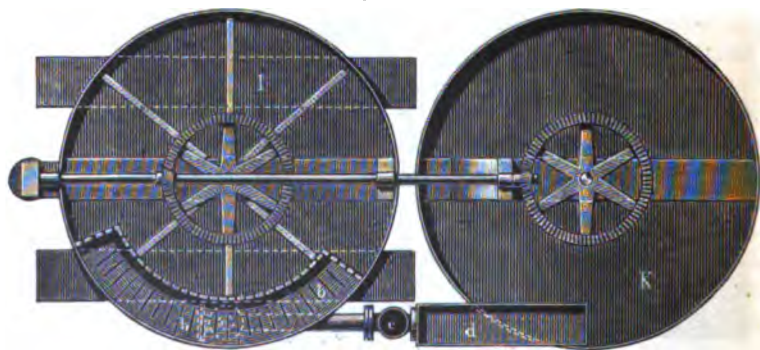
Fig. 118.



aus *I*, welche durch das fein gelochte Zinkblech in dem Siebe *d* fließen muß, ehe sie nach *K* gelangt.

Fig. 119.

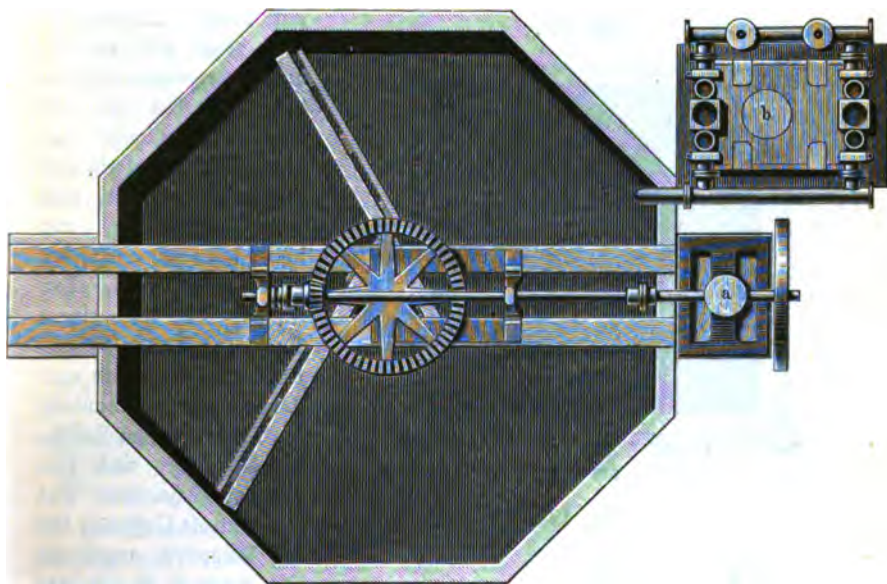
Fig. 120.



Der **Neutralisationsbrunnen** oder **Sumpf** (*F* in Fig. 116 und 117) ist in folgender Weise hergestellt. Er ist stets im Boden versenkt, und von außen mit eingesumpftem, fest geschlagenem Lehmbrei umgeben, um das Aus-

treten von Flüssigkeit möglichst zu hindern. Der Sumpf selbst ist entweder aus großen Steinplatten, und dann meist achteckig, oder in kreisrunder Form aus

Fig. 121.



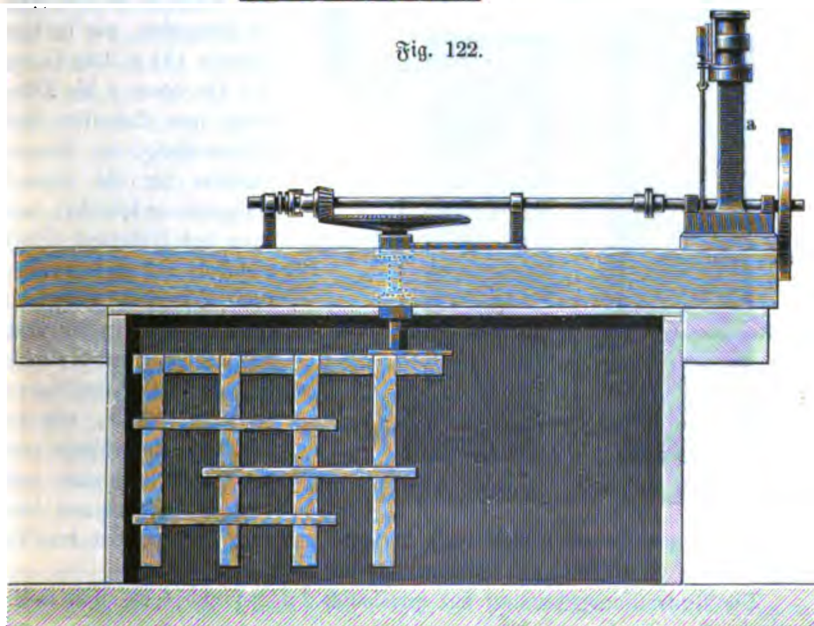


Fig. 122.

feuerfesten Ziegeln, oder aus behauenen Quadersteinen erbaut. Selbstverständlich müssen die Steine säurefest sein, und sie müssen mit einem säurefesten Mörtel aus Theerpech und Sand (oder aus Asbest und Wasserglas) auf das Sorgfältigste vermauert werden. Mindestens einmal wöchentlich muß man sich durch Füllen mit Lauge, Stehenlassen über Nacht und genaues Peilen überzeugen, daß kein Leck vorhanden ist und keine Manganlauge versinkt. Ist einmal ein Leck da, so ist er meist, auch wenn aufgefunden, nur sehr schwer in wirksamer Weise zu verstopfen. Der Sumpf ist mit einem Deckel aus starken getheerten Bohlen bedeckt, in welchem ein großes Mannloch, ein Thonrohr zum Abführen des Gases nach dem nächsten Schornstein und eine centrale Oeffnung für das Rührwerk angebracht ist. Letzteres ist entweder ein hängendes, wie in den Figuren 121 u. 122 (a. v. S.) (in denen *a* die Maschine zum Betreiben des Rührwerkes, *b* die Pumpmaschine für die Chlormanganlauge bedeutet), wo dann das Rührwerk selbst von Holz und an dem eisernen Obertheil festgekeilt ist, oder es ist in soliderer Weise mit eiserner, in einem stehenden Lager am Boden rotirender Welle, wie in Fig. 119, eingerichtet; aus der Praxis weiß man, daß trotz des Schlammes das Bodenlager seine Function nicht leicht versagt, und was Reparaturen betrifft, so ist die erste Einrichtung viel schlimmer als die zweite.

Fig. 123.

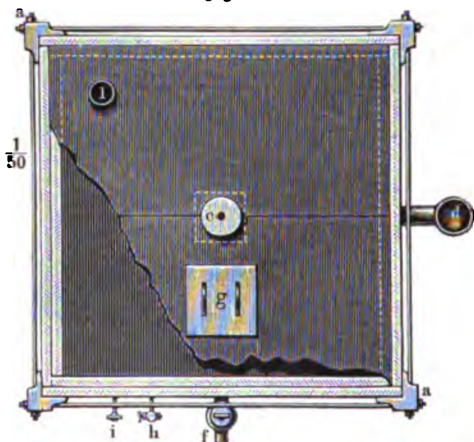
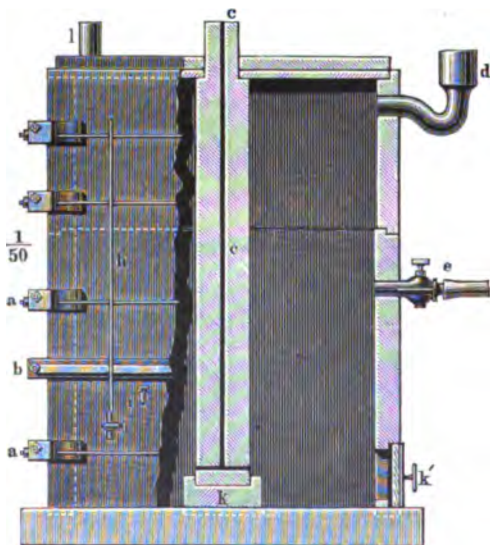


Fig. 124.



Die Neutralisationsbrunnen sind gewöhnlich 2 m tief und 4 bis 6 m weit; in großen Fabriken hat man mehrere derselben.

Die Chlorentwickler bei dem Weldon'schen Verfahren weichen in ihrer Gestalt von den gewöhnlichen ziemlich ab; sie sind stets aus Steinplatten zusammengesetzt und von viel größeren Dimensionen, namentlich weit höher als die für Braunstein bestimmten Entwickler; ein Rost geht ihnen ab. Die Gestalt derselben, wie sie in kleineren Fabriken (etwa 7 bis 8 Tonnen Chlorkalk täglich) üblich ist, wird in den Figuren 123 und 124 versinnlicht. Fig. 123 ist die Ansicht von oben mit theilweiser Wegnahme des Deckels; Fig. 124 theils Vorderansicht, theils Durchschnitt. Auf einer Grundplatte von etwa 2,55 m im Quadrat und 25 bis 30 cm Dicke sind die vier Seitenwände aufgerichtet, welche bei der Höhe des Entwicklers von 3 m im Lichten aus zwei Stockwerken (Fig. 124) über einander bestehen. Die Art wie die Platten an den Ecken durch Falzen zu einem äußerlich ebenen rechten Winkel verbunden sind, zeigt Fig. 125. Eine Kittfuge mit Theerthonkitt ist selbstverständlich überall vorhanden. Zum Zusammenhalten der Seitenwände dienen starke gußeiserne Eckklammern mit durchgehenden Schraubenbolzen, wie sie die Figuren bei *aa* zeigen, und zwar mindestens je zwei solche Armaturen für jedes Stockwerk.

Fig. 125.



Es ist sehr nützlich, wenn nicht nur sämmtliches Eisenwerk mit einem dicken Theerpechüberzuge versehen ist, sondern auch die Eckklammern, statt dem Steine direct anzuliegen, mit einem Stück Bleiblech unterlegt, und die Schraubenbolzen an solchen Stellen, wo Säure auftropfen kann, mit Kautschuk- oder Thonröhren umgeben werden. Da die Entwickler beim Einlassen des Dampfes ziemlich großen Erschütterungen ausgesetzt sind, welche die Fugen leicht lockern und selbst die Steinplatten zum Springen bringen könnten, so ist eine Verstärkung des unteren Stockwerkes in der bei *b* gezeigten Weise sehr nützlich, nämlich durch eine Armatur von starken Eisenbahnschienen, welche (am besten wieder mit Bleiblechunterlage) dem Steine dicht anliegen und an den Ecken in der aus Fig. 125 ersichtlichen Weise umgebogen und durch starke Bolzen verbunden sind. Das Dampfrohr *c* ist hergestellt aus einem 40 cm im Quadrat haltenden Steine durch centrales Ausbohren eines Loches von 37 mm, welches unten in drei oder vier Querlöcher ausgeht; unten ruht es auf einem als Sockel dienenden Steine *k*, oben schließt sich ein bleiernes, dann eisernes Dampfrohr an, dessen Hahn in der früher auf S. 265 berührten Weise vor Corrosion geschützt werden sollte. Statt des Steines wenden manche Fabriken sehr starke Steinzeugröhren, von etwa 15 cm Durchmesser mit 37 mm Lumen an; diese müssen jedoch in zwei senkrecht über einander stehenden Stücken angebracht werden, weil man so lange (4 m) Röhren nicht gut aus einem Stücke machen kann, und es hat sich herausgestellt, daß die Verbindung der beiden Stücke im Innern des Entwicklers außerordentlich schwer dicht zu halten ist. Oben ist das vierkantige Dampfrohr rund abgearbeitet, wodurch ein Auflager für die beiden Hälften der Decke gebildet wird, welche sich im Uebrigen auf einen Falz der Seitenwände legt. Zum Einlassen des regenerirten Manganschlammes dient der mit Schwanenhals zum hydraulischen Verschlusse versehene 15 cm weite Trichter aus Blei oder Steinzeug *d*, über welchem ein mit Ventilschütze versehener Zweig des von den Manganschlammbassins kommenden Rohres mündet. Statt der hier angegebenen Ein-

richtung findet man auch verschiedene andere, sämmtlich natürlich in der Art eines hydraulischen Verschlusses, und oft auf dem Deckel selbst angebracht, z. B. die in Fig. 126 abgebildete. — *e* ist der 75 mm weite Thonhahn zum Einlassen der Säure; dieser kann auch höher angebracht sein, aber nicht niedriger als höchstens ein Drittel der Troghöhe vom Boden entfernt. Der Hahn wird durch eine in Fig. 127 im vergrößerten Maßstabe gezeichnete Vorrichtung an dem Steine festgehalten, nämlich durch einen hinter der Erweiterung desselben angebrachten Ring mit Seitenlappen, durch welche Schraubbolzen gehen, deren Kopf in je einem in dem Steine eingebleiten Bande zurückgehalten wird. Sehr zweckmäßig ist es, wenn der Hahn nach außen mit den Säureröhren durch ein Stück entsprechend weiten Kautschukrohres verbunden ist, da sonst das Erzittern der Entwickler beim Dämpfen die Verbindungen leicht undicht macht.

Ein ähnlicher Hahn *f* ist dicht über dem Boden für die Ablassung der Manganlauge nach Beendigung der Operation angebracht, wenn man nicht vorzieht, statt dessen ein einfaches Thonrohr mit einem 100 mm weiten starken Kautschukrohr anzubringen, welches letztere durch eine starke Eisenklemme nach Art eines Bürettenquetschhahnes zusammengepreßt wird. Manche Fabriken ziehen letzteres wegen der Zerbrechlichkeit der Thonhähne vor; aber man hat gefunden,

Fig. 126.

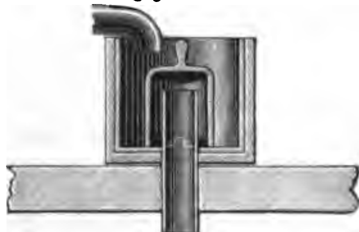
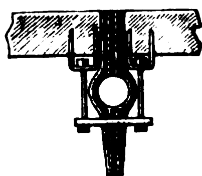


Fig. 127.



daß diese viel weniger kosten als die Erneuerung der kostspieligen Kautschukröhren, welche nicht lange halten.

g ist ein Mannlochdeckel zum gelegentlichen Befahren des Entwicklers; ein anderes Mannloch, *k*, ist dicht über dem Boden angebracht, und wird durch einen inwendig mit einer Kautschukplatte belegten Holzdeckel verschlossen, welcher gegen einen Falz des Steines durch einen Schraubbügel mit eingebleiten Widerhaltungslappen angepreßt wird. Beide Mannlöcher brauchen nur selten geöffnet zu werden, da eine Reinigung des Entwicklers nur ganz ausnahmsweise nöthig ist. Ferner ist noch ein thönerner Ansatz mit Ablaßhahn zum Einsetzen des gläsernen Wasserstandrohres *h*, welches am besten durch ein kurzes Stück Kautschukrohr darin gedichtet wird, und ein Probirhahn *i*, endlich ein Gasrohr *l* auf dem Deckel angebracht. — Daß die Chlorentwickler stets auf einem höchst soliden Fundamente ruhen müssen, bedarf kaum der Erwähnung.

Für große Fabriken eignet sich die viereckige Form des Chlorentwicklers nicht so gut wie die achteckige, da es darauf ankommt, zur Vereinfachung der Arbeit und besseren Aufsicht die Zahl der Entwickler möglichst zu verringern und sie also bei größeren Fabriken viel größer zu machen, als hier angegeben, wo dann hinreichend große Steinplatten gar nicht mehr aufzutreiben sind. Ein solcher acht-

eckiger Entwickler ist in den Figuren 128 u. 129 gezeichnet, im Maßstabe von $^1/_{50}$, wird aber in manchen Fabriken noch bedeutend größer gemacht, bis 3,6 m Durchmesser und Höhe. Fig. 128 ist die Ansicht von oben mit theilweiser Wegnahme der Deckelplatten, Fig. 129 Längsdurchschnitt, mit Weglassung der Armatur. Die Bodenplatten werden hier zu groß, als daß man sie aus einem Stück machen könnte; man muß sich also dazu verstehen, sie aus zwei oder selbst vier Stücken mit entsprechenden Falzen zusammenzusetzen, welche durch die Eckklammern und Bolzen *aa* zusammengehalten werden. Darauf erhebt sich der achteckige, ebenfalls in zwei Stockwerken angelegte Trog, dessen einzelne Platten gewöhnlich an den Stößen durch Gummiseile gedichtet werden, welche in flachen Rinnen der Stoßflächen liegen (vergl. Bau der Condensationsthürme für Salzsäure, Bd. II, S. 310 ff.). Statt dieser finden sich auch Gummibänder mit seitlichen Wül-

Fig. 128.

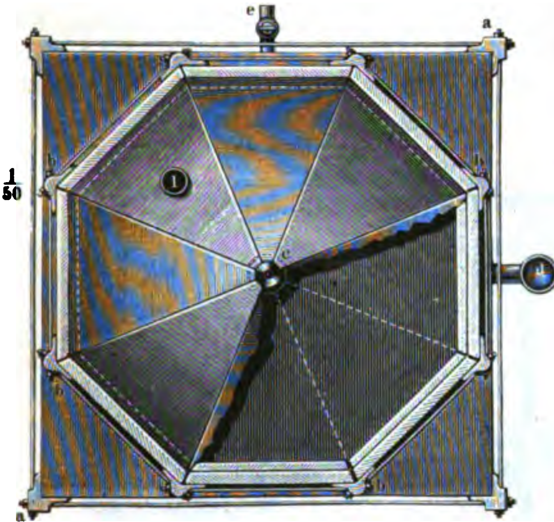
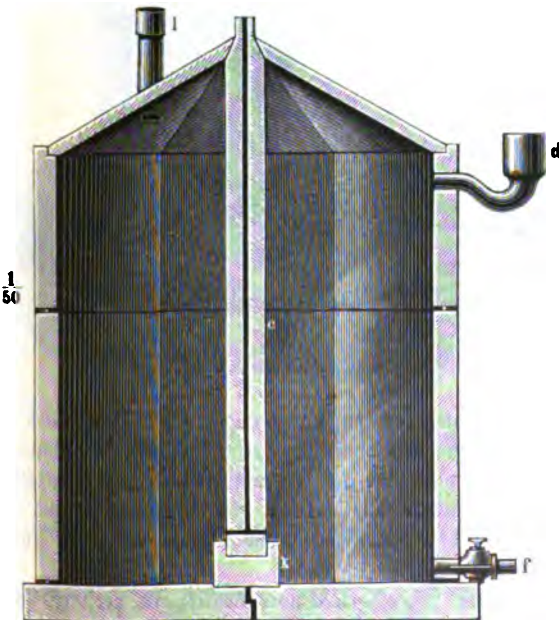


Fig. 129.



sten von der Form ●—●, für welche entsprechende Rinnen an den Stößen der Steinplatten ausgearbeitet sind. Der Zusammenhalt geschieht durch die entsprechend geformten Klammern *bb* und Schraubenbolzen; in manchen Fabriken aber statt dieser durch starke Ankerketten, welche durch eine Schraubenkuppelung zusammengezogen werden; sie drücken nicht unmittelbar auf die Seitenplatten, sondern auf starke hölzerne Pfosten, von welchen je zwei außerhalb jeder der Seitenplatten angebracht sind, und an denen die Ketten zugleich an Pflöcken aufgehängt

Fig. 130.



sind; eingetriebene Keile dienen zur besseren Spannung. Der Deckel wird gewöhnlich domförmig gemacht, indem acht dreieckige Steine sich mit der Basis in Falzen der Seitensteine, mit der Spitze aber auf den entsprechend geformten Kopf des steinernen Dampfrohres *c* lehnen. Die anderen hier angegebenen und mit den gleichen Buchstaben wie bei den viereckigen Entwicklern bezeichneten Theile bedürfen keiner näheren Erläuterung.

Fig. 130 zeigt einen großen sechseckigen Chlorentwickler in perspectivischer Ansicht, welche namentlich die Art der Verankerung deutlich hervorstehen läßt.

In der ersten Auflage dieses Werkes, Bd. II, S. 810 und 811, ist eine detaillirte Aufstellung über die Einrichtungskosten einer Weldon-Anlage gegeben, die aus dem Jahre 1873 stammt und daher heute doch als veraltet anzusehen ist. Es sei also hier nur angeführt, daß sie sich auf eine Fabrikation von 6- bis 7000 kg Chlorkalk in 24 Stunden bezog und alles in allem 57 600 Mk. kostete, heute aber viel billiger herzustellen wäre.

Wir wollen die Beschreibung der Arbeit mit dem Weldon'schen Regenerirungsverfahren da anfangen, wo die sauren Manganlaugen in den Neutralisirungssumpf laufen, weil ohnehin beim Beginn der ganzen Arbeit man mit solchen, aus natürlichem Braunstein in gewöhnlicher Art erhaltenen Laugen anfangen muß. Die Laugen müssen nun zunächst zur Neutralisirung so lange mit kohlensaurem Kalk versetzt werden, bis die freie Säure vollständig gesättigt und alles Eisen in Form von Eisenhydroxyd gefällt ist. Man wendet dazu gemahlene Kreide, Kalkstein, Rückstände vom Löschen des Kalks 2c. an; je feiner gemahlen sie sind, desto weniger Ueberschuß davon ist erforderlich und desto schneller geht die Arbeit. Da der hier bleibende Schlamm nicht allein werthlos ist, sondern auch den hauptsächlichsten Verlust an Manganchlorür, welches ihm mechanisch anhängt, verursacht, so kommt es allerdings darauf an, möglichst wenig Ueberschuß von Calciumcarbonat zu verwenden. Manche Fabriken nehmen deshalb sogar in einer Mörtelmühle erzeugte Kreidemilch, wodurch die Arbeit fast augenblicklich und ohne nennenswerthen Ueberschuß davon vollbracht wird.

Beim Neutralisiren entwickelt sich neben großen Mengen von Kohlensäure auch das nie in den Laugen fehlende freie Chlor, und man muß deshalb den Brunnen bedeckt halten und durch ein Thonrohr mit einem gut ziehenden Schornstein in Verbindung setzen. Selbstverständlich muß man vor zu schnellem Zusatz der Kreide 2c. warnen, wobei leicht Uebersteigen eintritt. Das Rührwerk muß fortwährend umgehen, und da es sehr leidet, sehr stark construirt sein. Die Neutralisirung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit, auf Kreidepulver gegossen, kein Brausen mehr hervorruft.

Man braucht zum Neutralisiren bei frischen Manganlaugen (von natürlichem Braunstein) eine bedeutende Menge Kalkstein, selbst bis zum mehrfachen Gewichte des erzeugten Superoxyds. Dies wird jedoch vermieden, wenn man, wie hier angenommen, die Laugen von dem mit natürlichen Braunstein arbeitenden Entwickler erst durch den Weldon'schen Entwickler gehen läßt, wobei ihre freie Salzsäure größtentheils nützlich verwendet wird. Bei Laugen von regenerirtem Superoxyd braucht man immer noch auf 100 Thle. Superoxyd 10 bis 30 Thle. gemahlene Kreide oder Kalkstein, je nach dem Grade der Vertheilung.

Die neutralisirte Manganlauge wird, trüb wie sie ist, auf die Höhe der Manganlaugenbassins *HH* (Fig. 115 und 117) gepumpt, um sich dort durch Ruhe abzuklären. Dies ist für das Gelingen der Regenerationsarbeit eine unerläßliche Voraussetzung; der suspendirt bleibende Schlamm verunreinigt nicht nur durch seinen Gehalt an Gyps (vom Schwefelsäuregehalt der Salzsäure), Calciumcarbonat, Eisenoxyd 2c. das regenerirte Superoxyd, sondern führt auch ungemein leicht zum Uebersteigen des Inhaltes des Oxydationsthurmes während

des Einblasens von Luft. Mit trüben Laugen erhält man auch stets geringhaltigen Manganschlamm mit hoher „Basis“.

Das Abklären dauert meist nur einige Stunden; man kann dann die klare Lauge durch vorsichtiges Neigen des inneren Knierohres in denjenigen der Thürme *OO* ablassen, in welchem sie gerade gebraucht wird. Der Schlamm kann in den Bassins *HH* gelassen werden, bis er sich zu sehr anhäuft, was natürlich nach den Umständen sehr verschiedene Zeit dauern wird, oft nur zwei bis drei Operationen. Dann läßt man ihn durch Oeffnung der Pflöcke *ll* ab, und läßt ihn zunächst nach einem beliebigen Gefäße laufen (in der Zeichnung nicht angegeben), wo man ihn noch einmal absitzen läßt, um die klare Manganchlorürlösung möglichst abzuziehen; dann waschen ihn viele Fabriken noch aus, dürfen aber nicht zu weit hierin gehen, um einer schädlichen Verdünnung der Manganlaugen vorzubeugen. Am meisten am Platze sind hier jedenfalls Filterpressen, wobei gar keine Verdünnung nothwendig ist. Je nach der mehr oder weniger sorgfältigen Art, wie dieser Abfallschlamm behandelt wird, richtet sich hauptsächlich der Manganverlust bei dem ganzen Regenerirungsprocesse.

Black (a. a. O.) giebt folgende Analysen von solchem Abfallschlamm, wobei jedoch zu bemerken ist, daß die hier vorkommende große Menge von überschüssigem Calciumcarbonat jedenfalls durch besseres Mahlen der Kreide und vorsichtigere Anwendung derselben zu vermeiden gewesen wäre.

	Von natürlichem Braunstein	Von regenerirtem Superoxyd
$CaSO_4$	0,68	0,46
$CaCO_3$	35,64	55,15
$MgCO_3$	0,29	0,75
$CaCl_2$	6,06	5,71
$MnCl_2$	2,41	1,38
Fe_2O_3	1,83	1,86
Al_2O_3	1,57	0,57
SiO_2	1,17	2,10
H_2O 2c.	50,35	32,02
	100,00	100,00

Bei diesen Analysen ist kein Mangandioxyd angegeben, während dieses doch notorisch regelmäßig in dem Abfallschlamme vorkommt. Aus einer gut geleiteten Fabrik erhielt ich 1890 die Angabe, daß man darin durchschnittlich 2,5 Proc. MnO_2, 3,0 Proc. $MnCl_2$ und 30 Proc. Wasser finde.

Die Manganchlorürlauge, welche über dem Schlamme steht, enthält durchschnittlich 3,7 Pfd. pro Cubikfuß = 60 g pro Liter, ausgedrückt als MnO_2.

Ich habe für den gewöhnlichen Abfallschlamm von der Manganchlorürneutralisirung folgende Verwendung vorgeschlagen (Engl. Pat. Nr. 638, 1877). Derselbe enthält viel Eisenoxyd und etwas Mangansuperoxyd und eignet sich daher vorzüglich dazu, um in solchen Fabriken, welche durch alte Sodarückstandshaufen und die von denselben abfließenden Schwefellaugen der Umgegend lästig fallen, die Abflußwässer zu defäciren. Man braucht dazu nur zwei oder drei

Sümpfe anzulegen und die schwefelhaltigen Wasser abwechselnd in einen oder den anderen derselben zu leiten, wo sie mit Manganabfallschlamm verrührt werden; die Flüssigkeit wird dadurch vollkommen geklärt und von Sulfureten befreit, und der Schlamm kann durch Aussetzen an die Luft wieder activ gemacht werden, indem FeS und MnS sich zu Hydroxyden und Schwefel oxydiren (Bd. II, S. 738).

In vielen Fällen findet sich in dem Schlamme eine ganz erhebliche Menge von Calciumsulfat (Gyps), der zum allergrößten Theile von dem Schwefelsäuregehalt der bei der Chlordarstellung angewendeten Salzsäure stammt, vor Allem, wenn diese „Ofensäure" (Bd. II, S. 357) ist. Dadurch kann das Volum des Schlammes, und mit ihm der mechanische Verlust an Mangan, in sehr fühlbarem Maße vergrößert werden. Dies wird bei Pfannensäure nicht eintreten (die Analyse von Black bezieht sich auf Schlamm von solcher), und auch bei Ofensäure nicht, wenn diese vor dem Gebrauche in den Chlorentwicklern nach dem Vorschlage von Weldon und Stryppe (Engl. Pat. Nr. 222, 1881; vergl. Bd. II, S. 357) mit so viel von der, beim Weldon-Proceß ja in ungeheurer Menge abfallenden, Chlorcalciumlösung versetzt wird, daß die Schwefelsäure als Gyps ausgefällt wird, wozu etwa 20 Vol.-Proc. der Chlorcalciumlauge gebraucht wird. Man soll den Gyps durch ein aus Kieselsteinen, bedeckt mit grobem Sande, bestehendes Filter abtrennen und nach dem Auswaschen als Perlweiß (Bd. II, S. 621) verwenden [man wird ihn wohl meist wegwerfen!]. Dieses Verfahren ist ganz besonders am Platze, wenn man die Chlorlauge nicht mit Calciumcarbonat, sondern mit Manganschlamm neutralisirt (vergl. unten).

Zur Reinigung der im Weldon-Verfahren zu verwendenden Salzsäure von Schwefelsäure patentirte Wigg das uralte Verfahren des Zusatzes von Chlorbarium (Engl. Pat. Nr. 1220, 1882). Das Bariumsulfat soll mit Chlorcalcium geschmolzen und das entstehende Chlorbarium durch Auslaugen bei 35° möglichst schnell vom Calciumsulfat getrennt werden.

Weldon hatte schon früher (Engl. Pat. Nr. 732, 1869) vorgeschlagen, die Neutralisation der sauren Chlorlaugen durch Calciumcarbonat abzuschaffen und dadurch zu ersetzen, daß man die Laugen mit regenerirtem Superoxyd-Schlamm (Weldon-Schlamm, s. u.) bis zur Neutralisation behandelt, wobei durch die Säure der Chlorlaugen zunächst nur die „Basis" gesättigt wird und reineres MnO_2 zurückbleibt, suspendirt in der Manganchlorürlauge, und durch Abklärung aus dieser zu gewinnen. In diesem Falle kann man die Ausgabe für Kalksteinstaub oder Kreide ersparen und erleidet gar keinen Verlust durch Zurückhaltung von Manganverbindungen im Abfallschlamm. Das geht aber nur an, wenn die Salzsäure frei von Schwefelsäure ist; denn sonst ist dem MnO_2 zu viel Gyps beigemengt. Man soll also die Salzsäure vor dem Gebrauche in den Entwicklern in der oben beschriebenen Art möglichst von Schwefelsäure befreien, und dann die daraus entstehende Manganlauge mit Weldon-Schlamm neutralisiren. Da man jedoch durch Chlorcalcium nicht sämmtliche Schwefelsäure aus der Salzsäure entfernen kann, so muß man von Zeit zu Zeit eine Post Manganlauge doch mit Calciumcarbonat neutralisiren, wodurch sämmtliche allmälig darin angehäufte Schwefelsäure als Gyps zur Ausfällung kommt. Nach Weldon's Angabe ist in einer

Fabrik, welche die Salzsäure in obiger Art reinigt, auf je 40 Operationen, bei denen man die Entwicklerlauge mit Weldon-Schlamm sättigt, nur eine Operation nöthig, bei der man die Neutralisation mit Calciumcarbonat vornimmt. Anderweitig sind die Erfahrungen mit diesem Verfahren doch nicht in diesem Grade günstige gewesen. Man muß dann jedenfalls zwei Neutralisationsbrunnen haben; auch wird man auf diesem Wege die stets vorhandenen Mengen von Eisen, Thonerde und Kieselsäure, die doch irgendwie entfernt werden müssen, nicht los. Daraus erklärt es sich, daß jenes Verfahren sich lange Zeit keiner erheblichen Verbreitung erfreut hat.

Der von Weldon 1869 gemachte Vorschlag, die Manganlaugen mit Weldon-Schlamm selbst zu neutralisiren, wurde 1883 von G. E. Davis als neu wiederholt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 155). Weldon zeigte in einem eigenen Schriftchen (On Mr. Davis' paper on economy in the Manufacture of bleaching powder, London 1883) nicht nur, daß die Priorität ihm ganz allein zukommt, sondern auch, daß die meisten von Davis' Berechnungen durchaus falsch, und die Vortheile des Verfahrens nicht entfernt so groß sind, wie es hingestellt worden war; ferner, daß der Vorschlag von Davis, das Calciumsulfat durch Abkühlung der Entwicklerlaugen vor der Neutralisation größtentheils auskrystallisiren zu lassen, praktisch völlig undurchführbar ist.

Nachdem also dieses Verfahren von Weldon selbst später aufgegeben worden war, blieb es längere Zeit von den Praktikern unbeachtet. Aber im Jahre 1891 wurde es wieder aufgenommen, und 1892 scheint es in England ganz allgemein in Ausübung gewesen zu sein (Alkali Inspector's Reports **28**, 44; **29**, 66); man kann nun in Folge davon eine Tonne Chlorkalk mit erheblich weniger als $2^1/_4$ Tonne Salz machen, wobei man auch das Calciumcarbonat spart und jede Belästigung durch übelriechende Gase aus dem Neutralisationsbrunnen vermieden wird.

Fällung des Manganoxyduls aus den neutralisirten Laugen. Die Manganchlorürlauge muß nun mit Kalk behandelt werden. Dazu ist ein möglichst reiner, namentlich von Magnesia möglichst freier Kalk erforderlich, welcher hinreichend gut gebrannt sein muß, um nur noch ein Minimum (nicht über 2 Proc.) von Kohlensäure zu enthalten, und doch nicht zu stark überhitzt ist, um sich nicht leicht und vollständig zu löschen. Die Nachtheile des unvollkommenen Brennens liegen auf der Hand; die des partiellen Todtbrennens bestehen darin, daß die erzielte Kalkmilch, auch nach dem Seihen durch feines Drahtgewebe u. dergl., wie es ja immer vorgenommen wird, noch eine Menge feiner Körnchen von ungelöschtem und mithin chemisch unwirksamem Kalk enthält, welcher die Operation im Oxydationsthurm nicht befördern kann, als schädliche „Basis“ zurückbleibt und später zu unnützem Säureverbrauch führt. Man erkennt den richtigen Zustand der Kalkmilch bei einiger Uebung schon an deren gleichmäßigem Ansehen und Anfühlen und an der Abwesenheit harter Körnchen darin. Der schädliche Einfluß der Magnesia ist nach Weldon sehr groß. Während nämlich der größte Theil des Kalkes während der Operation in Chlorcalcium übergeht, und dessen Lösung, so weit sie sich klar absetzt, decantirt wird, bleibt sämmtliche Magnesia als Theil

der „Basis“ in dem Manganschlamm zurück, verwandelt sich dann in den Chlorentwicklern in Chlormagnesium, und im Oxydationsthurm wieder in Magnesia, zugleich mit derjenigen, welche aus dem Kalk frisch dazu kommt. So häuft sich die Magnesia fortwährend in den Flüssigkeiten an, macht den Schlamm immer „basischer“ und kann ihn ganz verderben. Jedoch tritt dieser äußerste Uebelstand nur dann ein, wenn der Kalk mehrere Procent Magnesia enthält. Die Magnesia scheint sich während des Oxydationsprocesses durchaus nicht als nützliche Basis, d. h. als manganigsaures Salz, zu betheiligen; so lange noch ungefälltes Chlormangan vorhanden ist, also während des ersten Kalkzusatzes, bleibt alles Chlormagnesium in Lösung; aber die erste Wirkung des zweiten Kalkzusatzes ist sofort die Fällung sämmtlicher Magnesia, welche sich nunmehr zugleich mit der aus dem Kalk hinzugekommenen im freien Zustande befindet, und so lange noch Kalk im Ueberschusse vorhanden ist (was ja der Fall sein muß), durchaus nicht (auf dem nassen Wege) mit dem MnO_2 in Verbindung eintritt. Nur das Chormagnesium, welches in der „Beendigungslauge“ enthalten ist, wird als solches unschädlich entfernt, da diese Lauge nur mit dem schon in Verbindung getretenen Kalk (in dem bis dahin gebildeten Manganschlamm) zusammen kommt und dadurch nur ihr Manganchlorür, nicht aber ihr Magnesiumchlorür zersetzt wird.

Es liegt auf der Hand, daß solche Kalksorten, welche sich schlecht brennen, und welche über 1 Proc. Magnesia oder viele andere Verunreinigungen enthalten, für den Weldon-Proceß überhaupt nicht tauglich sind. Man löscht den dafür bestimmten Kalk nicht in der sonst gewöhnlichen Weise zu Hydrat, sondern hat gefunden, daß eine viel bessere und chemisch activere Kalkmilch erzeugt wird, wenn man den gebrannten Kalk direct in heißes Wasser einträgt. Dies geschieht in einem cylinderförmigen Gefäße mit Rührwerk (vergl. Fig. 119 u. 120 a. S. 294); ein Seiher (aus gelochten gußeisernen Platten) ist im oberen Theile des Gefäßes angebracht, in welchen der Kalk eingetragen wird, so daß schon dort Steine und andere gröbere Unreinigkeiten zurückbleiben, während das kreisende Wasser die feineren Theile auswäscht. Beim Auslaufen in das Vorrathsgefäß passirt die Kalkmilch noch einen Seiher aus fein gelochtem Zinkblech oder Drahtgewebe; in größeren Fabriken ist dieser Seiher ein geneigter rotirender Cylinder, an dessen unterem Ende die gröberen Körner austreten, während die feine Milch durch die fein gelochten Wände des Cylinders ausfließt. Die geseihte Kalkmilch soll so stark als nur irgend möglich sein; nach meinen Erfahrungen enthält sie von 320 bis 355 g Aetzkalk pro Liter.

Johnson und Hutchinson (Engl. Pat. Nr. 8623, 1885) befördern die Entstehung der Kalkmilch und Entfernung derselben von den auf dem Roste zurückbleibenden Unreinigkeiten durch einen Strahl von comprimirter Luft.

Die in der ersten Auflage dieses Werkes Bd. II, S. 815 gegebene Tabelle von Mateczek über das specifische Gewicht von Kalkmilch ist als durchaus falsch zu bezeichnen, und wird hier durch eine von Blattner ausgearbeitete, von mir im Polyt. Journ. **250**, 464 veröffentlichte Tabelle ersetzt, welche für jeden Kalk von dem hier zu verlangenden Reinheitsgrade und für die Temperatur 15° paßt. Für ihre Benutzung sind folgende Verhaltungsmaßregeln zu beobachten. Man bringt die Kalkmilch in einen nicht zu engen Glascylinder, steckt das

Aräometer leicht hinein und beginnt nun den Cylinder langsam auf dem Tische zu drehen, so daß er fortwährend schwache Erschütterungen erleidet. Das Aräometer beginnt nun langsam zu sinken; wenn dies aufhört, liest man ab. Man kann auf diese Weise mittelst einer in Zehntelgrad getheilten Spindel das specifische Gewicht bis auf 0,1 bis 0,3° B. dem durch directes Wägen gefundenen annähern. Bringt man einfach das Aräometer in dicke Kalkmilch, so bleibt es stecken, wo man will, und man kann ebenso wohl 23° als 30° ablesen. Diese Behandlung ist natürlich bei dünner Kalkmilch, welche eine leicht bewegliche Flüssigkeit vorstellt, nicht mehr nöthig; in diesem Falle muß man vielmehr schnell ablesen, weil man sonst Gefahr läuft, einen zu niedrigen Grad zu finden, weil sich der Kalk theilweise absetzen kann. Die Tabelle über 30° B. fortzusetzen, hat keinen Zweck, da dann der Kalkbrei zu dick wird.

Tabelle über den Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk bei 15°.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter Kalkmilch g	CaO in 1 Liter g	CaO Gew.-Proc.	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter Kalkmilch g	CaO in 1 Liter g	CaO Gew.-Proc.
1	1 007	7,5	0,745	16	1 125	159	14,13
2	1 014	16,5	1,64	17	1 134	170	15,00
3	1 022	26	2,54	18	1 142	181	15,85
4	1 029	36	3,50	19	1 152	193	16,75
5	1 037	46	4,43	20	1 162	206	17,72
6	1 045	56	5,36	21	1 171	218	18,61
7	1 052	65	6,18	22	1 180	229	19,40
8	1 060	75	7,08	23	1 190	242	20,34
9	1 067	84	7,87	24	1 200	255	21,25
10	1 075	94	8,74	25	1 210	268	22,15
11	1 083	104	9,60	26	1 220	281	23,03
12	1 091	115	10,54	27	1 231	295	23,96
13	1 100	126	11,45	28	1 241	309	24,90
14	1 108	137	12,35	29	1 252	324	25,87
15	1 116	148	13,26	30	1 263	339	26,84

Wenn man nun gut geklärte Manganchlorürlauge und richtig zubereitete Kalkmilch in Vorrath hat, so füllt man einen der Oxydationsthürme etwa zur Hälfte mit der Manganlösung, von welcher man aber noch eine größere Menge in einem der Behälter *HH* in Reserve halten muß. Bei normalen Verhältnissen wird die Manganlösung etwa so stark sein, daß sie pro Liter 50 g MnO_2 entspricht, alles Mangan als MnO_2 gedacht. Man erwärmt sie durch Einblasen von Dampf auf etwa 55° und läßt nun Kalkmilch einfließen, wobei das Ge-

bläse langsam zu arbeiten anfängt. Die Kalkmilch muß in einem mit Eintheilung versehenen Behälter enthalten sein, und man muß ihren Anfangsstand genau beachten. Sobald man nahezu an den Punkt gekommen ist, wo sämmtliches Mangan ausgefällt ist, probirt man fortwährend und stellt den Kalkzufluß ganz ein, sobald der richtige Punkt erreicht ist. Das Probiren geschieht mit einer einem kleinen Hahne entnommenen Menge der durch das Blasen gemischten Flüssigkeit, indem man dieselbe filtrirt und das Filtrat mit rothem Lackmuspapier auf alkalische Reaction prüft, wodurch überschüssiger Kalk (welcher in der Chlorcalciumlösung viel stärker als in reinem Wasser löslich ist, wenigstens bei der herrschenden Temperatnr von 50 bis 60°) mit großer Schärfe angezeigt wird. Das Filtrat darf ferner, mit starker Chlorkalklösung versetzt, keine Spur von dunkler Färbung mehr zeigen, wie sie durch Bildung von MnO_2 aus noch vorhandenem $MnCl_2$ entstehen würde.

In vielen Fabriken pumpt man die Kalkmilch direct aus dem Gefäße *K* (Fig. 117 und 120), welches mit einer Maßeintheilung versehen ist, in den Oxydationsthurm. Dann muß man mit dem Pumpen sofort aufhören, sowie der Neutralisationspunkt erreicht ist, den Stand der Kalkmilch in *K* ablesen und nun das weiter nöthige Drittel 2c. einpumpen. Viel sicherer und bequemer ist es, die Kalkmilch sofort in den höher aufgestellten Behälter *M*, welcher übrigens gar nicht über dem Thurme, sondern nur auf der Höhe der Bassins *HH* zu stehen braucht, zu pumpen; man läßt dann aus diesem die Kalkmilch vermittelst eines von unten aus zugänglichen Ventils beliebig langsam oder schnell in den Thurm hinab, was der die Prüfung am Probirhahn besorgende Arbeiter selbst thut, ohne von dem Manne an der Pumpe abhängig zu sein. Man liest nun die Menge der verbrauchten Maßeinheiten von Kalkmilch ab und läßt dann noch ein Viertel bis ein Drittel der verbrauchten Menge zulaufen. Es liegt auf der Hand, daß ein Ueberschreiten des Ausfällungspunktes in dem ersten Zusatze dem drei- bis vierfachen Irrthum in dem zweiten Zusatze entspricht. In manchen Fabriken geht man selbst nur bis ein Fünftel Zusatz. Dies hängt von der Natur des Kalks, der Stärke der Flüssigkeiten und von anderen noch nicht ganz aufgeklärten Umständen ab; unter gleichen Verhältnissen aber braucht man immer den gleichen Ueberschuß, wovon man sich leicht durch die Menge der nöthig werdenden „Beendigungslauge“ (worüber später mehr) überzeugt. Wenn man übrigens mit Laugen von natürlichem Braunstein arbeitet, was in der Regel nur bei der ersten Inbetriebsetzung des Verfahrens erfolgen kann, darf man den zweiten Zusatz von Kalk nicht auf einmal, sondern nur in mehreren Absätzen mit etwa viertelstündigen Zwischenpausen machen, weil sonst leicht eine „steife“ Charge entsteht. (Wir wissen heute, daß dies von dem Fehlen einer genügenden Menge von Chlorcalcium herkommt; vgl. S. 318).

Sobald der zweite Zusatz von Kalk gemacht wird, also so schnell als möglich nach der Fällung des Mangans als Oxydul, wird das Gebläse mit voller Stärke angesetzt und darauf gehalten, sonst entsteht leicht eine „steife“ Charge, wie umgekehrt eine „rothe“ Charge, wenn man schnell bläst, ehe der Kalk in der Flüssigkeit ist. Ich werde auf diese Erscheinungen noch zurückkommen.

In diesem Stadium ist also der Inhalt des Oxydationsthurmes eine Lösung von Chlorcalcium, welche eine Mischung von Manganoxydulhydrat und freiem Kalkhydrat in Suspension enthält. Der Grund für den Zusatz von überschüssigem Kalk ist eben die von Weldon entdeckte Thatsache, daß die Wirkung der atmosphärischen Luft auf kalkfreies Manganhydroxydul sich nur bis zur Bildung des rothen Oxyds, Mn_3O_4, erstreckt; ist aber eine freie Basis, speciell Kalk, vorhanden, so wirkt der Luftsauerstoff weiter ein, indem sich jetzt „manganigsaure Salze", d. h. Verbindungen von Basen mit MnO_2, bilden. Ein solches manganigsaures Salz ist z. B. $CaMnO_3 = CaO, MnO_2$. Wenn dieses entstände, so würde man zur Freimachung von 2 At. Chlor 6 HCl brauchen: $CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + 2Cl$; dies würde also sehr großen Säureverbrauch verursachen. Glücklicherweise geht die Reaction bei richtiger Führung nur bis zur Bildung eines „sauren Manganits", $CaO, 2MnO_2$ oder $CaMn_2O_5$; dieses mit 10 HCl giebt 4 Cl ab, nämlich $CaCl_2 + 2MnCl_2 + 5H_2O + 4Cl$; es wird also $1/6$ weniger Salzsäure als in dem vorigen Falle gebraucht. Dieses Resultat ist merkwürdigerweise nie von Weldon selbst oder Anderen im Laboratoriumsmaßstabe erreicht worden, in dem man nicht über neutrales Manganit hinauskommt; dagegen im Großen wird es allgemein nahezu erreicht. Immerhin ist der Salzsäureverbrauch noch ein Fünftel mehr, als man der Theorie nach für reines Mangansuperoxyd brauchen würde. Aber nicht allein kommt solches, frei von niederen Oxydationsstufen des Mangans und von anderen Säure absorbirenden Körpern, wie namentlich Eisenoxyd, in der Natur nur spärlich vor und ist seinem Preise nach dem Chlorkalkfabrikanten gar nicht zugänglich, sondern man verbraucht auch in diesem Falle bei natürlichem Braunstein selbst im besten Falle etwa eben so viel Säure als für den regenerirten, in der großen Mehrzahl der Fälle aber viel mehr, weil man in den abgelassenen Manganlaugen unverhältnißmäßig mehr freie Säure lassen muß als bei Anwendung des in Form eines zarten Schlammes auftretenden regenerirten Braunsteins (vgl. S. 252 f.).

Es sieht aus, als ob man den überschüssigen Kalk ganz ersparen könnte, da ja aus dem Manganoxydulhydrat allein schon bei der Wirkung der Luft ein „manganigsaures Manganoxydul", eben $MnO, MnO_2 = Mn_2O_4$, entsteht, und dieses auch nicht mehr Säure als „manganigsaurer Kalk", CaO, MnO_2, verzehrt. Aber die Praxis hat gezeigt, daß man so nicht operiren kann, denn erstens braucht die Umwandlung in MnO, MnO_2 zehnmal so viel Zeit und Gebläseluft als diejenige in CaO, MnO_2, und zweitens kann man nur im zweiten Falle, aber nicht im ersten, ein „saures Manganit", also $CaO, 2MnO_2$, erhalten, wodurch im zweiten Falle natürlich erheblich an Säure gespart wird. Der erste Grund wäre aber für sich allein schon ganz durchschlagend, da ja die Hauptkosten der Braunsteinwiedergewinnung diejenigen für Erzeugung des Luftstroms sind.

Die von Weldon nicht nur seiner Theorie, sondern auch seiner ganzen Praxis zu Grunde gelegte Anschauung, daß das Mangandioxyd saure Eigenschaften habe, und daß diese „manganige Säure" mit MnO, CaO u. s. w. Salze bilde, ist von Niemandem als von Post bestritten worden, dessen experimentelles Material sich als ebenso unbrauchbar wie seine daraus gezogenen Folgerungen erwiesen hat. Es wäre also Raumverschwendung, hier mehr als die Citate seiner

darauf bezüglichen Abhandlungen zu geben: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 1454; ebend. S. 1539; Verh. Ver. Bef. Gewerbfl. 1879, S. 464; Polyt. Journ. **236**, 225; **239**, 74.

Directe Widerlegungen seiner Arbeiten gaben Weldon (Chem. News **41**, 129, 179, 181; **42**, 10, 19) und Lunge (Polyt. Journ. **235**, 300; **236**, 231, 236; **242**, 371). Indirecte, aber um so schlagendere Widerlegungen Post's geben die Arbeiten einer Anzahl von Chemikern, die sämmtlich die sauren Eigenschaften des MnO_2 beobachtet und näher beschrieben haben: Rammelsberg, Stingl und Morawski, Wright und Mencken, von Bemmelen, vor Allem aber Gorgeu in vielen und gründlichen Arbeiten seit 1879.

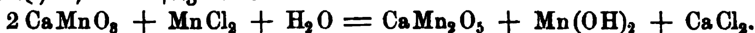
Die Darstellung eines sauren Manganits hat allerdings einen Nachtheil: daß man nämlich dabei nicht, wie bei Zusatz eines vollen Aequivalents von Kalk, so gut wie alles Mangan in MnO_2 überführen kann, sondern sich mit 75 bis 80 Proc. Mn als MnO_2 begnügen muß. Aber dafür vermeidet man erstens die Entstehung von „steifen" Chargen (s. unten), welche bei Zusatz von viel Kalk leicht eintreten; zweitens erspart man eben sehr viel an Säure (s. oben) und drittens bildet das nicht in Superoxyd umgewandelte Mangan ebenfalls einen Theil der Basis des Manganits, verbraucht also nicht von Neuem Säure, sondern ersetzt nur eine äquivalente Menge Kalk.

Man kann sich übrigens der Grenze von 1 Aeq. Basis auf 2 Aeq. MnO_2 nur annähern, allerdings sehr erheblich; fast immer ist noch etwas „neutrales Manganit" mit vorhanden. Es ist dabei zu bemerken, daß die Basis des Manganits nicht gerade nur Kalk, sondern auch Magnesia, Eisenoxydul (welches jedoch nicht vorkommen soll) und namentlich auch Manganoxydul selbst sein kann, und theilweise in Wirklichkeit stets daraus besteht, wie schon gezeigt worden ist. Weldon faßt eben alle die Körper, welche außer dem eigentlichen Mangansuperoxyd in dem regenerirten Schlamm auftreten und welche auf Säure reagiren, als „Basis" zusammen, und es handelt sich immer um diese Gesammtbasis, wenn von Manganiten die Rede ist. Es wird weiter unten erklärt werden, wie diese „Basis" bestimmt wird.

Die Menge von Kalk, welche man in den Oxydationsthurm einlassen muß, ehe das Filtrat einer Probe aufhört, mit Chlorkalk die Manganreaction zu geben, ist nach den Umständen verschieden, stets aber größer als das genaue Aequivalent des vorhandenen Manganoxyduls. Frisch gefälltes Manganhydroxydul löst sich in einer neutralen Chlorcalciumlösung ganz merklich auf, und wird auch noch durch Chlorkalk und andere Reagentien angezeigt. Auch in einer Lösung von Calciumoxychlorid, d. i. in einer Lösung von Chlorcalcium, welche Kalk aufgelöst enthält, löst sich Manganhydroxydul, giebt dann aber nicht mehr die Reaction mit Chlorkalk. Diese Reaction würde also jedenfalls erst aufhören, wenn schon ein gewisser Ueberschuß von Kalk über das Aequivalent hinaus zugesetzt worden ist und sich dadurch Oxychlorid gebildet hat. Hierbei wird aber außerdem noch die nicht zutreffende Voraussetzung gemacht, daß alle Molecüle des Kalks in der Kalkmilch sich an der Reaction auf das Manganchlorür betheiligen; es sind vielmehr darin stets gröbere Theilchen enthalten, welche keine Zeit haben, während der wenigen Minuten, welche man darauf verwenden darf, auf das Manganchlorür zu wirken.

Diese gröberen Theilchen des Kalks lösen sich aber später in der heißen Chlorcalciumlösung vollständig auf, und thun das Ihrige zur Bildung der „Basis“ des manganigsauren Salzes während des Durchblasens von Luft. Je nach der Beschaffenheit des Kalks, nach dem Grade seiner Löschung und Vertheilung und nach dem besseren oder schlechteren Seihen desselben wird ein verschieden großer Ueberschuß desselben erfordert werden, ehe die Manganreaction in einem Filtrate der Probe erlischt, und zwar braucht man statt eines Aequivalents CaO im Minimum 1,1, im Maximum 1,45 Aeq. Aus diesem Grunde erklärt es sich, daß man nicht, wie man sonst nach der Theorie thun müßte, wenn man saures Calciummanganit bilden will, die Hälfte, sondern nur ein Drittel, ja manchmal nur ein Fünftel der anfangs verbrauchten Kalkmenge zusetzen darf, denn im Ganzen will man ja nur 1,5 bis 1,6 Aeq. CaO auf 1 MnO_2 haben. Man sollte übrigens nicht unter 1,6 Aeq. Kalk anwenden; nur dadurch erhält man einen sich gut absetzenden Schlamm, von welchem man also mehr Chlorcalciumlauge abziehen kann und einen stärkeren Schlamm (mit mehr MnO_2 in einem bestimmten Volumen) für die Chlorentwickler zurückbehält, als bei Anwendung von weniger Kalk. Dies ist ungemein wichtig, selbst wichtiger als eine sehr niedrige Basis, weil man dadurch an Kohlen, Säure, Raum und Arbeit spart und weniger Mangan verliert. Man rechnet gewöhnlich pro Tonne Chlorkalk einen Verbrauch von 700 kg Kalk für die Regeneration (also beiläufig ebensoviel, als für die Basis des Chlorkalks selbst).

Für gewöhnlich ist die Menge des anfangs zugesetzten Kalküberschusses schon mehr als genügend, um die Basis für saures Manganit zu bilden, und dieser Ueberschuß wird erst durch Zusatz von mehr Manganchlorür, der „Beendigungslauge“ (final liquor), corrigirt. Dies geschieht namentlich, weil anfangs stets neben dem Calciummanganit auch ein Manganit entsteht, dessen Basis Manganoxydul selbst ist, und zwar gewöhnlich etwa 80 Proc. von dem ersteren und 20 Proc. von dem letzteren. Es ist nun räthlich, anfangs mehr Kalk anzuwenden, so daß viel neutrales Calciummanganit, $CaMnO_3$, entsteht. Dieses hält die Hälfte seines Kalks nur lose gebunden und giebt sie leicht unter Bildung von sogenanntem sauren Manganit an überschüssiges Manganchlorür ab zur Fällung von Manganhydroxydul, indem folgende Reaction eintritt:



$$2\,CaMnO_3 + MnCl_2 + H_2O = CaMn_2O_5 + Mn(OH)_2 + CaCl_2.$$

Das jetzt entstehende Manganoxydul muß dann noch durch etwas länger fortgesetztes Durchblasen von Luft in Superoxyd umgewandelt werden. Dieses Verfahren ist sicherer, namentlich zur Verhütung von „rothen Chargen“, als wenn man gleich von Anfang an nur die genaue richtige Quantität Kalk zusetzte.

Das Chlorcalcium, das in Weldon-Laugen stets in großer Menge vorhanden ist, spielt eine wichtige Rolle in dem Processe, worauf Weldon schon frühzeitig aufmerksam gemacht hat. Alle besser geleiteten Fabriken beobachten den Chlorcalciumgehalt der Laugen und setzen erforderlichenfalls denselben geradezu mehr Chlorcalcium zu. Namentlich die „steifen Chargen“ entstehen leicht bei Mangel daran (S. 320). In Außig z. B. hielt man bei meinem Besuche an der Regel fest, daß mindestens zwei, besser $2^1/_2$ Mol. $CaCl_2$ auf 1 Mol. $MnCl_2$ anwesend sein müssen.

Ein Patent des Salzbergwerks Neu-Staßfurt (Deutsch. Pat. Nr. 53756) schreibt vor, das Chlorwasserstoffgas aus den Sulfatöfen nicht durch Wasser, sondern durch 15 proc. Chlorcalciumlösung absorbiren zu lassen, um bei Verwendung der Säure im Weldon-Verfahren mehr Chlorcalcium als sonst in den Proceß einzuführen.

Die erste genauere Untersuchung über die Rolle des Chlorcalciums im Weldon-Processe ist von mir mit Zahorski gemacht worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 631). Man muß natürlich in erster Linie an die Eigenschaft der Chlorcalciumlösungen denken, mehr Kalk zu lösen, als im Wasser löslich ist, wodurch der Oxydationsproceß befördert werden muß. Es wurden also zunächst (bis dahin fehlende) genauere Bestimmungen über die Löslichkeit von CaO in Chlorcalciumlaugen gemacht, welche in folgender Tabelle wiedergegeben sind.

Löslichkeit von Kalk in Chlorcalciumlösungen von verschiedenem Gehalte bei Temperaturen von 20 bis 100° (angegeben in Gramm CaO auf 100 ccm Chlorcalciumlösung).

	20°	40°	60°	80°	100°
Wasser	0,1374	0,1162	0,1026	0,0845	0,0664
5 proc. $CaCl_2$-Lösung . . .	0,1370	0,1160	0,1020	0,0936	0,0906
10 „ „ „ . . .	0,1661	0,1419	0,1313	0,1328	0,1389
15 „ „ „ . . .	0,1993	0,1781	0,1706	0,1736	0,1842
20 „ „ „ . . .	0,1857*	0,2249	0,2204	0,2295	0,2325
25 „ „ „ . . .	0,1661*	0,3020*	0,2989	0,3261	0,3714
30 „ „ „ . . .	0,1630*	0,3684*	0,3664	0,4112	0,4922

In den mit * bezeichneten Fällen war ein Niederschlag von Calciumoxychlorid entstanden, welcher der Lösung etwas Chlorcalcium entzog.

Man sieht hieraus, daß die Löslichkeit des Kalks in einer bis 10 Proc. enthaltenden Chlorcalciumlösung bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur sich nur wenig von der in reinem Wasser unterscheidet, jedenfalls, weil unter diesen Umständen noch kein Oxychlorid entsteht. Bei höheren Temperaturen dagegen ist der Kalk leichter löslich in Chlorcalciumlösungen als in Wasser; seine Löslichkeit nimmt mit der Concentration der Chlorcalciumlösung zu, soweit nicht die Verhältnisse durch Ausscheidung von festem Oxychlorid complicirt werden. Wo diese ausbleibt, ist von 40° ab der Einfluß der Concentration der Chlorcalciumlösung viel ausgesprochener als derjenige einer Temperaturerhöhung.

Außer dem Lösungsvermögen der Chlorcalciumlösung für Kalk kann auch dasjenige für Manganoxydul und für Mangandioxyd in Betracht kommen, worüber wir uns später weiter äußern werden.

Die Versuche zur Ermittelung der Rolle, welche ein größerer oder geringerer Gehalt an Chlorcalcium in den Weldon-Laugen spielt, wurden im Laboratorium

mit Hülfe eines kleinen Luftcompressors unter möglichster Annäherung an die Bedingungen des wirklichen Betriebes angestellt, und zwar in der Weise, daß sie jedenfalls unter einander durchaus vergleichbar waren, wie im Originale nachgewiesen ist. Man mußte, in Folge der geringen Schichthöhe, erheblich länger als im Großen arbeiten, nämlich zehn Stunden lang, erhielt aber auch in der That Ergebnisse, die sich mit den besten der Praxis messen können. Die a. a. O. im Einzelnen mitgetheilten Versuche führen zunächst mit aller Deutlichkeit zu dem auf den ersten Augenblick sehr auffallenden Schluß, daß im ersten Stadium des Processes die Oxydation des Manganoxyduls zu Dioxyd, oder richtiger gesprochen die Bildung des Calciummanganits, um so langsamer vor sich geht, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist, so zwar, daß die Oxydation bei 1 Mol. $CaCl_2$ fast dreimal so schnell wie bei 6 Mol. geht; dieses Verhältniß verschiebt sich aber ganz stetig mit der Dauer des Lufteinblasens; nach sechsstündigem Blasen ist schon etwa Gleichgewicht eingetreten, und nach zehnstündigem Blasen steigt ganz regelmäßig der Oxydationsgrad mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums. Bei 1 Mol. $CaCl_2$ fand man dann nur 77,25 Proc. MnO_2. Der Oxydationsgrad steigt ziemlich schnell, bis der Chlorcalciumzusatz 3 Mol. beträgt, wo er = 83,3 Proc. ist, dann noch langsam bis 85,5 Proc. Zwei Versuche bei den höchsten Chlorcalciummengen wurden noch weiter fortgesetzt, um zu dem Maximum der Oxydation zu gelangen, das in der That bei zwölfstündigem Blasen in Gegenwart von 6 Mol. $CaCl_2$ mit 89,13 Proc. MnO_2 erreicht wurde.

Auch bei der getreuesten Nachbildung eines Fabrikationsprocesses im Laboratorium darf man Schlüsse daraus nur mit Vorsicht ziehen. Mit diesem Vorbehalt können wir aus obigen Versuchen schließen, daß ein Zusatz von 3 Mol. Chlorcalcium auf jedes Atom Mangan das zweckmäßigste Verhältniß für die Oxydation ist. Unterhalb 3 Mol. $CaCl_2$ geht die Oxydation ganz erheblich langsamer vor sich; über 3 Mol. zuzusetzen, wäre natürlich umständlicher, und giebt bei mäßiger Blasezeit (im Kleinen sieben bis acht Stunden) keinen nennenswerthen Vortheil, auch bei längerem Blasen einen vermuthlich noch zu unbedeutenden Gewinn.

Wenn diese begünstigende Wirkung des Chlorcalciums ganz oder vorwiegend auf seiner lösenden Wirkung auf Kalk beruhte, so müßte man annehmen, daß ähnlich auf den Kalk wirkende Substanzen die Oxydation in ähnlicher Weise befördern müßten. Aber in dieser Richtung mit Chlorkalium und Chlornatrium angestellte Versuche gaben entschieden negative Resultate.

Man wird deshalb auf die Löslichkeit des Manganoxyduls in Chlorcalciumlaugen Rücksicht nehmen müssen, die schon von Weldon (Chem. News 1869, **20**, 109) bemerkt und von uns bestätigt worden ist, mit dem Zusatze, daß die Löslichkeit des $Mn(OH)_2$ mit steigendem Chlorcalciumgehalt zunimmt, wobei farblose Lösungen entstehen. Weldon fand ferner, daß die Weiteroxydation des suspendirten Manganoxyduls durch die Gegenwart von aufgelösten, neutralen MnO-Verbindungen verzögert werde; das Umgekehrte trete aber ein, wenn daneben auch noch Kalk in der Chlorcalciumlösung suspendirt sei. Dabei bilden sich braungelbe („portweinfarbige") Lösungen, die er für Auflösungen einer

MnO_2-Verbindung, nämlich Calciummanganit in Calciumoxychloridlösung, hielt. Wir haben dieselben näher untersucht (a. a. O.) und halten dafür, daß man es nicht mit einer einfachen Lösung, sondern wohl mit einem Mangandioxychlorid, vielleicht Cl—Mn—O_2—Mn—Cl, zu thun habe.

Aus dem entgegengesetzten Verhalten der Lösungen von MnO und MnO_2 in $CaCl_2$ bei der Oxydation von MnO durch Sauerstoff glaubten wir nun folgende Erklärung der früher beschriebenen, anfänglich verzögernden Wirkung eines Ueberschusses von Chlorcalcium ableiten zu müssen.

Das Chlorcalcium löst einen Theil des suspendirten $Mn(OH)_2$ auf, und letzteres wirkt nun nachtheilig auf die Oxydation des ungelösten $Mn(OH)_2$ durch den Luftsauerstoff ein. Je mehr $CaCl_2$ vorhanden ist, desto mehr $Mn(OH)_2$ geht in Lösung, und desto mehr macht sich dessen verzögernde Wirkung geltend. Da jedoch die Oxydation nur verzögert, nicht gehemmt wird, so entsteht allmälig immer mehr MnO_2 (oder vielmehr $CaMnO_3$), das sich ebenfalls zum Theil in der Chlorcalciumlösung auflöst und die erwähnte braune Flüssigkeit giebt, in der die Oxydationswirkung eine beschleunigte ist. So wird nach einer gewissen Zeit die verzögernde Wirkung der MnO-Lösung durch die beschleunigende der MnO_2-Lösung aufgehoben, und noch später wird die letztere sogar vorwaltend. Jetzt macht es sich aber auch geltend, daß die Menge des in Lösung gehenden MnO_2 ebenfalls mit derjenigen des aufgelösten $CaCl_2$ steigt, und demnach muß in dem späteren Stadium auch die Beschleunigung der Oxydation mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums wachsen, wie es unsere Versuche wirklich auswiesen.

Einen weiteren Fortschritt in der Erkenntniß der Rolle des Chlorcalciums im Weldon-Proceß bietet die Arbeit von J. Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 257), welche den Vorzug hat, auf (40) Analysen von im wirklichen Großbetriebe erhaltenen Chargen, mit Laugen von 1,92 bis 3,3 Mol. $CaCl_2$ auf 1 Mol. $MnCl_2$ zu fußen. Wiernik schließt, daß die Concentration der Manganlaugen, sowie die Concentration und die Geschwindigkeit des Zusatzes der Kalkmilch keinen Einfluß auf den Verlauf der Oxydation ausüben, sowie, daß die erzielte Oxydationsstufe von dem Chlorcalciumgehalte der Manganlaugen nicht direct abhängig ist, wohl aber (abgesehen von der Intensität des Lufteinblasens) von der Menge des Kalks, und daher indirect auch von derjenigen des Chlorcalciums, da man die Menge des Kalks für sich allein nicht vergrößern kann, ohne Gefahr von „steifen Chargen“ (s. u.), wenn man nicht gleichzeitig auch diejenige des Chlorcalciums vergrößert. Factisch nützt also ein Mehrgehalt an $CaCl_2$, da man dann mehr Kalk anwenden kann und eine bedeutend höhere Oxydationsstufe ohne übermäßiges Blasen, sowie einen sich gut absetzenden Schlamm erreicht. In Bezug auf die Art der Wirksamkeit des Chlorcalciums stimmt Wiernik der von mir und Zahorsky gegebenen Erklärung zu.

Oxydation im Thurme durch Blasen. Wir kommen nun auf den Beginn der Operation im Thurme zurück. Angenommen, daß man den richtigen Kalkzusatz gemacht habe, so fährt man einfach fort, Luft einzublasen, bis die Bildung von Mangansuperoxyd so weit getrieben ist, als es praktisch scheint. Die anfangs hellgelbe Farbe des dünnen Breies verwandelt

sich in Braun und bald in tiefes Schwarz. Je nach dem Verhältniß der eingeblasenen Luftmenge zu dem Volumen der behandelten Masse geht die Oxydation mehr oder weniger schnell vor sich; es ist jedoch eine allgemeine Erfahrung, daß das Endresultat viel günstiger ist, wenn man einen so kräftigen Luftstrom als möglich anwendet, und daß die längere Anwendung eines weniger kräftigen Luftstroms, auch bei gleichem Volumen der schließlich durchgepreßten Luft, nicht so gut wirkt. Man wendet daher jetzt viel stärkere Gebläsemaschinen als früher an (S. 293). Selbstverständlich wächst der Nutzeffect des Gebläses mit der Tiefe der zu behandelnden Schicht und mit der Menge des in einem gegebenen Volumen derselben enthaltenen Manganoxydduls. Man kann bei günstiger Arbeit annehmen, daß zur Erzeugung von so viel regenerirtem Schlamm, als man zur Fabrikation von 1000 kg 37 proc. Chlorkalk gebraucht, die Aufwendung von 40 bis 45 Pferdestärken der Gebläsemaschine während einer Stunde erforderlich ist (S. 296). Für 1000 kg wirklich dargestelltes MnO_2 braucht man bei sehr guter Arbeit etwa 8000 cbm Luft, enthaltend 1680 cbm Sauerstoff. Weldon führt Fälle an, wo auf 1 kg MnO_2 nur 7,7 bis 4,5 und 5,1 cbm Luft eingeblasen werden mußten, also in den letzteren Fällen bedeutend weniger, als für eben angegeben; aber häufig braucht man umgekehrt das Doppelte davon (16 000 cbm Luft).

Wenn man das Verfahren zuerst in Gang setzt, so muß man die ersten Male während der ganzen Operation alle halbe Stunden in später zu beschreibender Weise probiren, ob die MnO_2-Bildung noch fortgeht; späterhin ist dies nicht nöthig, da man dann schon weiß, wie lange man blasen muß. Bei dem früher von mir benutzten Apparate war z. B. die Grenze nach drei Stunden erreicht; aber es kann bei anderen Apparaten zwei Stunden oder auch fünf Stunden lang dauern, je nach den Verhältnissen; drei bis vier Stunden ist die Durchschnittszeit bei kleinen, $2^1/_2$ Stunden bei großen Gebläsemaschinen. Die alkalische Reaction (auf welche man immer in dem Filtrate der gezogenen Proben prüfen muß) soll mindestens noch eine Stunde nach dem Anfang des Blasens deutlich, nachher schwächer sein und gegen das Ende der ersten Periode ganz aufhören. Wenn sie zu früh aufhört, so ist dies ein Zeichen, daß der zweite Kalkzusatz zu gering, wenn sie gar nicht aufhört, daß derselbe zu groß war. Jedoch kann man dem letzteren Uebelstande häufig noch in der jetzt folgenden Schlußperiode durch vermehrten Zusatz von „Beendigungslauge“ abhelfen. Es ist oben angeführt worden, daß man unter allen Umständen noch einen Vorrath von klarer Manganchlorürlösung in hinreichender Druckhöhe reserviren muß. Man läßt nun, nach Beendigung der Anfangsperiode, d. h. wenn das MnO_2 in der Mischung nicht mehr zunimmt, unter fortwährender Wirkung des Gebläses etwas frische Manganchlorürlösung zulaufen, welche man eben „Beendigungslauge“ (final liquor) nennt. Der Zweck davon ist der, auf den zu einer guten Oxydation durchaus nöthigen Ueberschuß von Kalk zu wirken und die Basis möglichst herabzudrücken. Im ersten Augenblicke wird natürlich das Filtrat des Gemenges mit Chlorkalklösung die braune Reaction auf gelöstes Mangan geben; aber häufig hört schon nach wenigen Minuten diese Reaction wieder auf, indem sich alles gelöste Mangan niedergeschlagen hat. Man setzt dann wieder etwas mehr „Beendigungslauge“ zu, bläst weiter, bis das Filtrat mit Chlorkalk hell bleibt, und fährt fort, bis man aus der

zu lange dauernden Zeit des Ausblasens abnimmt, daß man der Grenze nahe ist; man bläst dann noch immer etwas weiter, bis das Filtrat bei Zusatz von Chlorkalklösung entschieden ganz klar bleibt, und läßt nun den ganzen Inhalt des Oxydationsthurmes in einen der Absatzkästen ablaufen. Diese Schlußperiode der Behandlung mit „Beendigungslauge“ ließ ich regelmäßig $1^1/_2$ Stunden andauern, so daß die ganze Operation vom Anfange des eigentlichen Blasens bis zum Auslaufen $4^1/_2$ Stunden dauerte. Wenn man schon die erste „Beendigungslauge“ nicht leicht klar ausblasen kann, so ist dies ein Zeichen von zu geringem Kalkzusatz; wenn man dagegen sehr viel zusetzen muß, so hat man zu viel Kalk zugegeben und muß sich danach bei der nächsten Operation richten. Der Totalgehalt an MnO_2 pro Cubikfuß ꝛc. wird durch die Schlußperiode nicht immer vermehrt, manchmal sogar durch Verdünnung der Flüssigkeit herabgedrückt; dagegen wird die „Basis“ immer vermindert.

Zur Erläuterung des Fortschreitens der Oxydation will ich anführen, daß in meinem Apparate, wenn ich mit einer Manganlauge anfing, die bei völliger Oxydation 50 g MnO_2 im Liter enthalten hätte, welche aber durch den Wasserdampf und die Kalkmilch etwa um ein Viertel verdünnt wurde, für gewöhnlich folgende Erscheinungen eintraten: der Gehalt des Gemenges an MnO_2 nach einer Stunde Blasen war 16 g im Liter; nach $1^1/_2$ Stunden 25 — nach zwei Stunden 29 bis 32 — nach $2^1/_2$ Stunden 32 bis 36 g — nach drei Stunden ungefähr ebensoviel. Die „Basis“ ist jetzt ungefähr 0,8 bis 0,9. Jetzt erfolgt der Zusatz von „Beendigungslauge“; nach $4^1/_2$ Stunden ist der Gehalt an MnO_2 35 bis 36 g pro Liter, „Basis“ 0,67. Unter 0,6 Basis wird man nicht leicht kommen; über 0,75 ist die Arbeit entschieden schlecht. Der obige Gehalt wird ungefähr 80 Proc. von dem vorhandenen Mangan als MnO_2 entsprechen, wobei die übrigen 20 Proc. als MnO vorhanden sind. Aus einer sehr gut geleiteten englischen Fabrik wurde mir im Jahre 1890 mitgetheilt, daß der Durchschnittsgehalt des Weldon-Schlammes $2^1/_2$ Pfd. MnO_2 pro Cubikfuß (= 40 g pro Liter), die Basis 0,7 und der Oxydationsgrad 77 bis 78 Proc. sei. Man stand also im Jahre 1890 genau auf derselben Stufe wie 15 Jahre früher.

Alles, was nun noch übrig bleibt, ist die Concentration des Manganschlammes, welcher ja ohne diese bald in das Unendliche verdünnt werden würde (durch die Säure, Kalkmilch ꝛc.). Man läßt den gesammten Inhalt des Thurmes *O* durch das Ventil *n* und das Hauptrohr *ee* in einen der Schlammabsatzkästen *SS* laufen (Fig. 115 bis 117). Unter normalen Umständen scheidet sich das aus dem Oxydationsthurme auslaufende Gemenge, der dünne Manganschlamm, schon nach wenigen Stunden in eine ganz klare Lösung von Chlorcalcium und einen dickeren Schlamm; man erreicht nicht viel mehr, wenn man statt dessen mehrere Tage wartet, was außerdem auch sehr viel mehr Apparate und Raum beanspruchen würde. Die klare Lösung wird durch das um ein Gelenk im Innern der Absatzkästen drehbare Knierohr *i* abgezogen, welches sich durch die Wand nach außen fortsetzt; bei aufrechter Stellung fließt Nichts aus und durch allmälige Senkung kann man die klare Chlorcalciumlösung ohne alles Aufstören des Bodensatzes ablassen. Der Sicherheit wegen sollte man sie nie direct in den Abfallgraben laufen lassen, sondern immer einen Schlammfang einschalten, z. B. einen oder zwei große

Bottiche, in welchen die Lauge etwas abruhen kann; am Boden dieser Bottiche sammelt sich nach und nach eine ganz erwähnenswerthe Menge von Superoxydschlamm an. Der dickere Schlamm nimmt höchstens die Hälfte des Ganzen ein, enthält also mindestens das Doppelte an MnO_2, wie der direct aus dem Thurme kommende, ungefähr 65 bis 75 g, bisweilen sogar 110 g im Liter. Er ist immer noch dünn genug, um durch Schieberventile *f* und Röhren *g* von etwa 100 mm Weite selbst auf eine Entfernung von 100 m fortgeleitet werden zu können, was nöthig werden kann, wenn man die Chlorentwickelungströge wegen localer Verhältnisse in einiger Entfernung anlegen muß.

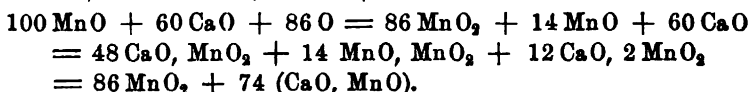
Man kann die Operationen im Oxydationsthurme in folgender Weise schematisch darstellen, wobei davon abgesehen wird, daß man gleich von Anfang an mit einer Chlorcalcium enthaltenden Lösung beginnt. Sämmtliche Zahlen sind als Aequivalente, nicht als directe Gewichte zu verstehen.

I. Operation: Beschickung des Thurmes und Zusatz des Kalks.



$$100\,MnCl_2 + 160\,CaO = 100\,MnO + 60\,CaO + 100\,CaCl_2.$$

II. Operation: Einblasen von Luft.



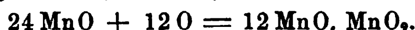
$$100\,MnO + 60\,CaO + 86\,O = 86\,MnO_2 + 14\,MnO + 60\,CaO$$
$$= 48\,CaO, MnO_2 + 14\,MnO, MnO_2 + 12\,CaO, 2\,MnO_2$$
$$= 86\,MnO_2 + 74\,(CaO, MnO).$$

III. Zusatz von Beendigungslauge.



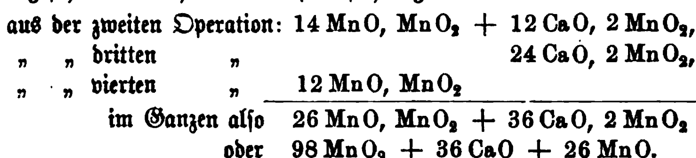
$$48\,CaO, MnO_2 + 24\,MnCl_2 = 24\,CaO, 2\,MnO_2 + 24\,MnO + 24\,CaCl_2$$

IV. Nochmaliges Einblasen von Luft.



$$24\,MnO + 12\,O = 12\,MnO, MnO_2.$$

Abgesehen vom Chlorcalcium sind stehen geblieben



aus der zweiten Operation:	$14\,MnO, MnO_2$ +	$12\,CaO, 2\,MnO_2$,
„ „ dritten „		$24\,CaO, 2\,MnO_2$,
„ „ vierten „	$12\,MnO, MnO_2$	
im Ganzen also	$26\,MnO, MnO_2$ +	$36\,CaO, 2\,MnO_2$
oder	$98\,MnO_2 + 36\,CaO + 26\,MnO$.	

Auf 100 anfänglich angewendete und 24 später zugesetzte Aequivalente von Manganoxydul hat man also erhalten:

1. 98 Aeq. MnO_2, statt 124 möglicher, also etwa 79 Proc.,
2. 62 Aeq. Basen, nämlich 36 CaO und 26 MnO.

Durch den Zusatz der Beendigungslauge ist das Verhältniß von $MnO_2 : MnO$ von 86 Proc. auf 79 Proc. herabgegangen, aber die Basen sind noch mehr vermindert worden, nämlich von 74 auf 62.

Störungen des Processes. Hin und wieder treten bei den Oxydationsoperationen zwei Erscheinungen ein, welche sehr störend wirken und zum Verderben einer Charge führen. Man kennt dieselben hier als „rothe Chargen“ (red oder foxy batches) und „steife Chargen“ (thick oder stiff batches).

Eine „rothe Charge“ ergiebt sich, wenn das Gemenge, statt schwarz, braunroth wird. Die Analyse hat ergeben, daß in diesem Falle so gut wie

sämmtliches Mangan als Mn_3O_4 vorhanden ist, was sich, wenn man will, so ausdrücken läßt, daß nur 25 Proc. von Mangan als MnO_2 vorhanden sind, das Uebrige als MnO gedacht, wie man dies gewöhnlich thut. Diese Erscheinung tritt ein, wenn man das Gebläse mit voller Heftigkeit arbeiten läßt, ehe irgend welcher Kalk oder ehe eine hinreichende Menge desselben in der Flüssigkeit vorhanden ist. Ist die Charge einmal roth geworden, so kennt man bisher noch kein Mittel, um sie wieder in Ordnung zu bringen; man mag auch noch so lange blasen, der Gehalt an MnO_2 nimmt nicht zu; man muß sie daher ablassen und auflösen, was viel Salzsäure kostet und sehr wenig Chlor abgiebt. Die Ursache dieser Erscheinung, welche mir nur einmal vorkam, ist noch nicht aufgeklärt, obwohl es ganz gut bekannt ist, unter welchen Umständen sie eintritt.

Die andere Betriebsstörung, die „steife Charge“, tritt meist unter entgegengesetzten Umständen ein, nämlich wenn das Gebläse nicht stark genug arbeitet; manchmal jedoch unter früher ganz unbekannten und unerklärten Umständen. Sie zeigt sich daran, daß die Gebläsemaschine plötzlich mit größter Schwierigkeit arbeiten muß; der Druck im Manometer steigt außerordentlich, und die Maschine bleibt schließlich ganz stehen. Selten kommt dies anders als im Anfange der Operation vor; wie es scheint, wenn zu viel Kalk zugesetzt wird, mehr als sich mit dem Mangan verbinden oder austauschen kann, oder mehr als der Kraft des Gebläses entspricht. Es entstehen dann eigenthümliche krystallinische Bildungen, welche eine Verdickung, manchmal selbst ein völliges Festwerden der ganzen Masse verursachen. Dies kommt öfter bei Laugen aus natürlichem Braunstein, also bei Inbetriebsetzung vor, wo man an und für sich mehr Kalk gebraucht; aus diesem Grunde soll man in diesem Falle den zweiten Kalkzusatz nur absatzweise vornehmen, was bei Laugen aus regenerirtem Braunstein weder nöthig noch räthlich ist. Auf S. 313 ist schon erwähnt worden, daß auch ein Mangel an Chlorcalcium in den Laugen zu steifen Chargen führen kann. Eine fernere Ursache von steifen Chargen liegt darin, daß die Manganlauge vor dem Kalkzusatze zu stark erwärmt worden ist. Mir kam es z. B. vor, als sie durch ein Versehen des Arbeiters bis auf 77° gebracht worden war; oben ist schon 55° als ausreichend angegeben worden, und über 65° sollte man nie gehen. Ohnehin erhöht sich die Temperatur während des Blasens um einige Grade in Folge der Oxydation, trotz der bedeutenden Abkühlung durch die Gebläseluft. Das Aussehen einer steifen Charge ähnelt dem steifen Kalkbrei, welchen man in manchen Gegenden zum Einsumpfen anfertigt. Dies kann soweit gehen, daß man die ganze Operation einstellen, die steife Masse aus dem Thurme mit Spaten ausstechen und aus den Röhren mit Säure auflösen muß. Zum Glück ist dieses schlimmste Stadium nur höchst selten und nur anfangs in einigen Fabriken vorgekommen, ehe man noch wußte, wie man sich beim Steifwerden der Chargen zu benehmen hätte. Das einzige Mittel dagegen ist dieses, daß man allen Dampf, welchen man nur irgend erhalten kann, auf die Gebläsemaschine wirken, und zugleich frische Manganchlorürlauge in den Thurm einfließen läßt, welche den überschüssigen Kalk aufnimmt, solange bis die Maschine wieder ganz frei arbeitet. In der Regel wird es freilich nicht gelingen, die betreffende Charge in normaler Güte beendigen zu können; sie wird meist sehr hohe Basis (1 und darüber) und geringen MnO_2-Gehalt (20 g

u. dergl. pro Liter) zeigen. Bei hinreichend starkem Gebläse und einigermaßen sorgfältiger Behandlung des Kalkzusatzes kommen „steife Chargen“ überhaupt nicht vor. Häufiger tritt ein Ueberschäumen des Inhaltes des Oxydationsthurmes ein, vor allem bei nicht ganz geklärten Laugen (S. 303). Auch hier hilft nur recht kräftiges Arbeiten mit der Gebläsemaschine, deren zu langsamer Gang meist die Ursache jener Erscheinung ist

In Bezug auf die Erklärung der steifen Chargen hat Post (vergl. S. 310) die Ansicht ausgesprochen, daß sie durch Bildung von Calciumoxychlorid entstehen, das die Theilchen von Kalk und Manganoxydul „verkitte“. Dies ist aber von vornherein ganz unwahrscheinlich, da Ausscheidungen von festem Calciumoxychlorid, wie die S. 313 gegebene Tabelle zeigt, nur bei so hohen Concentrationen der Chlorcalciumlösung (20 bis 30 Proc. $CaCl_2$) eintreten, wie sie in der Praxis der Braunsteinregeneration nie vorkommen, und da ja die verdickten Massen gerade bei Mangel, nie bei Ueberfluß von Chlorcalcium auftreten. Positiv widerlegt wird jene Ansicht dadurch, daß beim Filtriren einer solchen, zufällig bei den Versuchen von mir und Zahorsky (S. 312) erhaltenen „steifen Charge“ über Glaswolle mit Hilfe des Vacuums das Filtrat einen unveränderten Gehalt an Chlorcalcium, aber ein großes Minus an Kalk gegenüber der Menge enthielt, die bei jenem Chlorcalciumgehalt in Lösung hätte sein müssen. Hiernach scheint eine gewisse Menge Kalk in Bindung mit Manganoxydul (Dioxyd ist dann noch wenig vorhanden) eingetreten zu sein. Eine weitere Widerlegung liegt darin, daß es einmal gelang, aus reinem (durch Fällung von Manganchlorür mit Natronlauge dargestellten und von Chlornatrium möglichst befreiten) Manganhydroxydul, mit Zusatz von etwas über einem Mol. $Ca(OH)_2$ auf 1 Mol. $Mn(OH)_2$, durch $1^1/_2$ stündiges Einblasen von Luft ebenfalls eine verdickte Masse zu erzeugen, während dies bei drei ähnlichen Versuchen fehlschlug. Jene Masse wurde über Glaswolle mit Hilfe des Vacuums filtrirt, unter Ueberleiten von Wasserstoff, um eine weitere Oxydation des $Mn(OH)_2$ während des Filtrirens zu verhüten. Die möglichst trocken abgesaugte Masse enthielt, im Mittel zweier gut stimmender Analysen, 30,12 Proc. CaO, 14,11 MnO_2, 41,32 Gesammtmangan, berechnet auf MnO_2, und nur 0,83 Chlor (von $NaCl$). Es ist also genügend Kalk zur Bildung eines sehr basischen Manganits vorhanden (14,11 MnO_2 würden zur Bildung von $3\,CaO, MnO_2$: 27,24 CaO brauchen) und selbst dann noch ein Ueberschuß davon. Berechnet man sämmtliches Mangan auf den Kalk, so verlangt 1 Mol. des letzteren auf je 1 At. Mn nur 26,6 Proc. CaO, und bleibt immer noch ein Ueberschuß. Einen bestimmten Schluß auf die Beschaffenheit der „steifen Chargen“ kann man ja hieraus noch keineswegs ziehen und muß sich damit begnügen, die Annahme entschieden widerlegt zu haben, wonach hier eine Ausscheidung von festem Calciumoxychlorid eingetreten sei.

Aus den Untersuchungen von J. Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 261) geht hervor, daß Gefahr für das Eintreten von steifen Chargen (abgesehen von zu hoher Temperatur) besteht, wenn die Menge des Chlorcalciums in den Laugen weniger als 2,4 bis 2,5 Mol. auf 1 Mn beträgt, und dann zur Fällung des Mangans mehr als etwa 1,2 Mol. CaO verwendet werden. Diese Gefahr besteht aber auch in den betreffenden Fällen nur in einer gewissen kritischen

Periode, nämlich sobald das Gemenge im Oxydationsthurme eine Oxydationsstufe von 30 bis 35 Proc. MnO_2, besser von 36 bis 39 Proc., und einen Gehalt von 17 bis 19 g MnO_2 im Liter erreicht hat. Sobald aber der Gehalt von 25 bis 30 g MnO_2 im Liter, entsprechend einer Oxydationsstufe von 55 bis 65 Proc., erreicht ist, sind die Bedingungen für eine steife Charge nicht mehr vorhanden; das Gemenge bleibt dünnflüssig und der Schlamm setzt sich normal ab. Durch recht kräftiges Blasen kann man der Gefahr einer steifen Charge vorbeugen, um so mehr, als man dann besser oxydirt und schneller über die kritische Periode hinwegkommt. Was die „verkittende" Substanz betrifft, so widerlegte Wiernik durch seine Analysen ebenfalls die oben erwähnte Ansicht von Post; nach seiner Ansicht werde die „Verkittung" durch ein gewisses Verhältniß von $Mn(OH)_2$ und MnO_2 hervorgerufen, etwa nach der Formel $2\,MnO$, $1\,MnO_2$, $2\,CaO$, was jedoch, da die Analyse kaum zu bewältigende Schwierigkeiten bietet, nur als wahrscheinlich hingestellt werden kann.

Jezler (Polyt. Journ. **239**, 74) giebt Analysen von vier Proben von Weldon-Schlamm, welche kein Interesse beanspruchen, da sie von unbrauchbaren (bis 10,16 Proc. CO_2 enthaltenden) oder doch in abnormer Weise hergestellten Producten herrühren.

Twynam (Engl. Pat. Nr. 4397, 1881) will die Manganlaugen im Weldon-Proceß mit Dolomit zersetzen und dann die Magnesia durch Kalkmilch ausfällen und gewinnen. Das Verfahren ist ganz unklar beschrieben und jedenfalls unbrauchbar.

Entwickelung von Chlor aus dem concentrirten Weldon-Schlamm.

Manche Fabriken besitzen ein Zwischengefäß zwischen den Schlammkästen *SS* und den Chlorentwicklern; ein mechanischer Rührer arbeitet in diesem und bewirkt, daß der Schlamm besser fließt. Diese Einrichtung ist aber unnöthig, namentlich bei gutartigem Superoxydschlamm, und wenn der Weg bis zu den Entwicklern nicht zu weit ist; dann genügt ein öfteres Umrühren des Schlammes mit Holzkrücken in den Kästen selbst. Andere Fabriken schalten noch eine Erwärmungspfanne ein, welche mit directem Feuer geheizt wird, damit der Schlamm heiß in die Entwickler kommt, was Zeit, Dampf und Verdünnung spart, aber wegen seiner großen Umständlichkeit sehr wenig angewendet wird.

Einige Fabriken behandeln den Schlamm noch in besonderen Rührapparaten mit verdünnter Salzsäure, ehe er in die Entwickler kommt; dies geschieht theils um die von schlecht gebranntem Kalk herrührende Kohlensäure zu entfernen, theils um die „Basis" zu verringern, führt aber leicht zu Verlusten an Chlor und wird wegen der viel größeren Complicirtheit des Apparates sonst allgemein verschmäht.

Wir kommen nun zur Beschreibung der Entwickelung des Chlors mit dem regenerirten Manganschlamm. Man füllt erst etwa 0,6 m Salzsäure hoch in den Entwickler ein — je wärmer sie von den Condensationsthürmen kommt, desto besser — und läßt dann den Manganschlamm durch ein Schieberventil in solcher Stärke zufließen, daß der Chlorstrom, welcher augenblick-

lich entsteht, nicht zu stark ist und das Wasser nicht aus den hydraulischen Verschlüssen bläst. Man kann den Gasstrom bei einiger Aufmerksamkeit völlig gleichmäßig halten. Das Einlaufen von Manganschlamm dauert fort, bis die dunkle Färbung der Flüssigkeit (aus dem Probirhahn entnommen) zeigt, daß man genug daran habe; man bläst dann (in vielen Fällen schon vorher) Dampf ein, worauf die Flüssigkeit sich klärt, wenn noch Säure vorhanden ist. Man hat die Grenze erreicht, wenn die Flüssigkeit bei hinreichendem Wärmegrade zwar klar, aber kaffeebraun ist (hellgelbe Farbe zeigt Säureüberschuß), und auf kohlensauren Kalk gegossen, kein starkes Aufbrausen zeigt. Besser ist es natürlich, direct auf freie Säure zu prüfen, was am einfachsten durch Eintropfen von titrirter Natronlauge bis zum Eintreten eines bleibenden Niederschlages geschieht (S. 251). 1/2 Proc. freie Säure ist normal, 1 Proc. entschieden mehr als nöthig, doch kommen selbst gute Fabriken auf diesen Betrag. Zu weit soll man aber auch mit dem Sättigen der Säure nicht gehen, denn dann bleibt sicher ungelöster Manganschlamm zurück, welcher sich mit dem Neutralisationsschlamm absetzt und verloren geht. An dem richtigen Punkte angekommen, läßt man den Entwicklerinhalt in den tiefer liegenden Neutralisirungsbrunnen laufen und der Kreislauf beginnt von Neuem. Jede Operation in den Entwicklern dauert vier bis sechs Stunden.

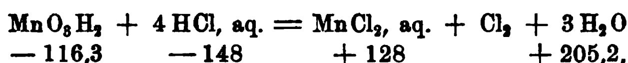
Es ist nicht zu übersehen, daß ein Gehalt von 1 Proc. HCl in den Abfalllaugen von Weldon-Entwicklern viel mehr besagt, als in Laugen von natürlichem Braunstein. Die in die Weldon-Entwickler einlaufende Säure wird nicht nur, wie im letzteren Falle, durch den zur Heizung eingeblasenen Dampf, sondern noch viel mehr durch die mit dem Regenerationsschlamm ankommende Chlorcalciumlauge verdünnt, und zwar bis zu dem Grade, daß für je ein Volum einlaufender Salzsäure am Schlusse etwa 3 1/2 Volum Abfalllauge entsteht. Wenn also die einlaufende Säure 30 Proc. HCl, und die Abfalllauge 1 Proc. HCl enthielt, so sind von jenen 30 Proc. in Wirklichkeit nur 26,5 Proc. ausgenützt worden und 3,5 Proc. in freiem Zustande geblieben, um später durch Kalksteinstaub &c. neutralisirt zu werden (S. 301). In den meisten englischen Fabriken wendete man früher beim Weldon-Verfahren erheblich schwächere Säure als 30proc. an, und verlor denn auch 1/5 bis 1/6 des HCl in den Abfalllaugen, wovon sich die allerwenigsten Fabrikanten Rechenschaft gaben.

Unter diesen Umständen hatten die Bestrebungen, diese verloren gehende freie Säure nicht noch mit Unkosten für Kalkstein zu beseitigen, sondern zur Neutralisation der Basen in frischem Weldon-Schlamm nützlich zu verwerthen (S. 303), einen sehr guten Grund. Freilich ist dies, wie wir dort gesehen haben, bei schwefelsäurehaltiger Salzsäure nicht gut ausführbar und schien den Fabrikanten wohl aus dem oben berührten Uebersehen selbst bei gereinigter Säure nicht so vortheilhaft, als daß die meisten sich hätten entschließen können, dieses principiell so rationelle Verfahren durchzuführen. Wir haben aber S. 304 gesehen, daß dies in den letzten Jahren dennoch in England allgemein geschehen ist.

In einer großen englischen Fabrik sind folgende Vorschriften für die beim Weldon-Proceß beschäftigten Arbeiter aufgestellt worden, welche in dem Regierungsberichte (22. Alkali Report, p. 54) als sehr gut empfohlen werden. 1. Manganschlamm darf nicht in einen Chlorentwickler so schnell

einlaufen gelassen werden, daß aus irgend welchem Wasserverschlusse Chlor entweichen kann. 2. Kein Entwickler darf abgelassen werden, bis alles darin erzeugte Chlor so gut wie möglich abgetrieben ist. 3. Jeder Wasserverschluß auf den Chlor führenden Röhren muß täglich mindestens zweimal nachgesehen werden, und zwar wenigstens einmal zwischen sechs und acht Uhr Morgens und einmal zwischen fünf und sieben Uhr Abends. 4. Sobald die Zufuhr von Chlor zu einer Kammer über den Bedarf hinausgeht, muß das Hauptrohr sofort abgesperrt, oder die Arbeit in den Entwicklern eingestellt werden. 5. Die Wasserverschlüsse auf den Chlorkalkkammern dürfen nur in Gegenwart des Vorarbeiters, und die Thüren der Kammern nur bei Tageslicht in Gegenwart des Betriebsführers geöffnet werden, nachdem eine Gasprobe aus den Kammern untersucht worden ist. 6. Jeder Schaden, der ein Entweichen von Chlorgas oder Säuregas verursachen kann, oder ein Auslecken von Gas oder Laugen, oder irgend welche Unregelmäßigkeit im Processe muß sofort dem Vorarbeiter berichtet werden. 7. Auf jede Uebertretung einer der obigen Regeln ist eine Buße von 5 Sh. gesetzt.

Die Wärmeverhältnisse beim Weldon-Verfahren sind nach F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 549) folgende. Beim Uebergange des Manganoxydulhydrats in Mangandioxydhydrat werden für ein Gramm-Mol. 116,3 — 94,8, also 21,5 Cal. frei. Die Zersetzung des letzteren mit Salzsäure giebt:



$$\begin{array}{lllll} MnO_3H_2 & + \ 4\,HCl,\ aq. & = MnCl_2,\ aq. & + \ Cl_2 & + \ 3\,H_2O \\ -116{,}3 & \quad -148 & \quad +128 & & +205{,}2, \end{array}$$

also einen Ueberschuß von 70 Cal. Die Reactionen gehen daher leicht vor sich, sobald die Reactionstemperatur einmal erreicht ist. [Diese Rechnungen können nicht ganz maßgebend sein, da Weldon-Schlamm nicht MnO_3H_2, sondern ein Gemenge von $2(MnO_2)CaO$ mit MnO_2, CaO ist. Die Bildungswärmen dieser Verbindungen sind aber unbekannt.]

Analytische Methoden für den Weldon-Proceß.

Die rohen Methoden zum Probiren der Chlorentwicklerlaugen und der Oxydationsthurmflüssigkeit sind schon früher angeführt worden (S. 274 u. 307); es bleibt noch übrig, die Methode zur genaueren Untersuchung des regenerirten Manganschlammes auf MnO_2, auf „Basis“ und auf totalen Mangangehalt anzuführen. Die Reagentien dafür sind folgende:

Eine starke, filtrirte Chlorkalklösung (nicht titrirt).

Eine Lösung von ungefähr 100 g kryst. Eisenvitriol pro Liter mit 100 g reiner Schwefelsäure versetzt.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali (Chamäleon); am bequemsten aus reinen Krystallen bereitet und halbnormal gemacht, also 1 ccm entsprechend 0,004 g Sauerstoff oder 0,02175 g MnO_2. Sie muß genau richtig eingestellt werden (vgl. Bd. I, S. 160).

Eine normale Lösung von Oxalsäure (63 g im Liter).

Eine normale Lösung von Aetznatron (31 g NaOH im Liter).

Zum Probiren auf MnO_2 pipettirt man 25 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, verdünnt mit kaltem Wasser auf 100 bis 200 ccm und stellt den Titer mit Chamäleon fest; einmal genügt für den ganzen Tag. Selbstverständlich nimmt man als Endpunkt denjenigen an, wobei die Flüssigkeit beim Zutropfen von Chamäleon sich nicht mehr augenblicklich entfärbt, sondern rosa wird, obwohl diese Farbe nach etwa $1/2$ Minute auch wieder vergeht. Eine zweite Menge von 25 ccm der Eisenlösung wird mit 10 ccm des Manganschlammes versetzt. Man entnimmt diesen der gut umgeschüttelten Probeflasche mit einer Pipette, spritzt dieselbe außen ab, läßt ihren Inhalt in die Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen bleibenden Schlamm mit der Spritzflasche nach. Der Schlamm löst sich in wenigen Secunden beim Umschwenken des Becherglases, worauf man verdünnt und sofort mit der Chamäleonlösung austitrirt. Die Anzahl der gebrauchten Cubikcentimeter, abgezogen von der für das Eisen allein gebrauchten, entspricht dem MnO_2 und ergiebt dessen Menge pro Liter sofort durch Multiplication mit 2,175. In England ist es gebräuchlich, das MnO_2 in Pfunden (à 453,5 g) pro Cubikfuß (à 28,315 Liter) anzugeben. Man benutzt dazu gewöhnlich eine Pipette, welche $1/2$ oder 1 Cubikzoll faßt, und kann dann folgende Formel anwenden (für 1 Cubikzoll):

$$MnO_2 = \frac{0,02175 \times 1728}{453,5} x = 0,0830\, x,$$

wo x die Anzahl Cubikcentimeter der halbnormalen Chamäleonlösung bedeutet, welche man durch Subtraction der zum Rücktitriren gebrauchten von dem Titer der Eisenlösung gefunden hat. Oder man kann auch die wie oben gefundene Zahl Gramm pro Liter mit 0,0627 multipliciren, um auf englische Pfund pro Cubikfuß zu kommen [1]).

Als „Basis" bezeichnet man, wie schon bemerkt, alle die Bestandtheile des Manganschlammes, welche Säure neutralisiren, mit Zurücklassung von reinem MnO_2. Die Basis des Manganits kann Kalk, Eisen, Magnesia oder Mangan selbst sein; das gegenseitige Mengenverhältniß dieser Körper beeinflußt weder die analytische Operation noch die abstumpfende Wirkung auf die Salzsäure in dem Chlorentwickler; man sucht daher in der Regel nur nach der „Basis" insgesammt, und zwar in folgender Weise. Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hoher Basis ist dies zu wenig) Normaloxalsäure mit Wasser auf etwa 100 ccm, erwärmt auf etwa 60 bis 80°, setzt 10 ccm Manganschlamm unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln des Auswaschens der Pipette u. s. w. zu, und fährt fort zu erwärmen, bis der Niederschlag rein weiß geworden ist (ohne einen Stich ins Gelbe), was meist in weniger als einer Minute geschieht. Alsdann titrit man mit Normal-

[1]) Die Genauigkeit der Bestimmung des MnO_2 mittelst Chamäleon ist von Post angezweifelt worden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1539). Er giebt an, mit der Bunsen'schen Jodtitrirung um 10 Proc. niedrigere Resultate als mit der Chamäleoneisenmethode bekommen zu haben. Ich habe daher die Methoden verglichen (Polyt. Journ. 235, 300) und eine völlig genügende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Titrirung mit Chamäleon, mit dem von Weldon ursprünglich vorgeschlagenen Kaliumbichromat und der Bunsen'schen Jodmethode erhalten. Die Behauptung von Post beruht einfach auf vollständig falscher Manipulation beim Arbeiten.

natronlauge zurück, um die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäure zu erfahren; jedoch hat die genaue Ermittelung des Neutralisationspunktes einige Schwierigkeit, weil die Endreaction mit Lackmustinctur, selbst bei bedeutendem Zusatze desselben, in diesem Falle nicht sehr scharf ist. Den Angaben der englischen Fabrikchemiker über ihre Weldon-Basis ist daher nicht immer zu trauen. Man kommt viel genauer und nicht viel langsamer zum Ziele, wenn man das Ganze auf 202 ccm verdünnt (wovon 2 ccm dem Volumen des Niederschlages entsprechen), durch ein trockenes Filter gießt, und von dem Filtrat 100 ccm mit Natronlauge zurücktitrirt, wo denn bei der Abwesenheit eines Niederschlages die Endreaction mit Lackmus viel schärfer ist. (Man kann auch Phenolphtaleïn als Indicator anwenden, aber nicht Methylorange, welches bei organischer Säure nicht brauchbar ist.) Die Oxalsäure wirkt folgendermaßen. Einmal zersetzt sie sich mit sämmtlichem MnO_2 in MnO und CO_2; es wird also für jeden oben verbrauchten Cubikcentimeter von halbnormalem Chamäleon $^1/_2$ ccm Normaloxalsäure zu diesem Zwecke verbraucht. Genau dieselbe Menge wird aber gleichzeitig verwendet, um mit Manganoxydul oxalsaures Salz zu bilden, und eine fernere Menge wird zur Sättigung des über MnO_2 hinaus vorhandenen MnO, CaO, MgO, Fe_2O_3 2c. verwendet. Das letztere ist es gerade, dessen Menge man wissen will, und man erfährt sie nach Obigem, wenn man von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Oxalsäure die bei dem Titriren auf MnO_2 gefundene Anzahl Cubikcentimeter Chamäleon geradezu abzieht; der Rest der Oxalsäure ist gleich der Basis, und das gewünschte Verhältniß zu MnO_2 wird gefunden, wenn man in diesen Rest mit der halben Chamäleonmenge (da die Oxalsäure normal, das Chamäleon nur halbnormal ist) dividirt.

Man habe z. B. den Titer der Eisenlösung = 28,0 Chamäleon gefunden. Man habe nach Einführung von 10 ccm Manganschlamm nur noch 11,5 ccm Chamäleon gebraucht, also $x = 16,5$; daher ist der Gehalt des Schlammes = 35,88 g MnO_2 pro Liter.

10 ccm des Schlammes, mit 25 ccm Normaloxalsäure erwärmt, auf 202 ccm gebracht; davon 100 ccm abfiltrirt, verbrauchen 1,6 ccm Normalnatron. Dies verdoppelt = 3,2 und von 25 abgezogen = 21,8 entspricht dem Gesammtverbrauch von Oxalsäure. Davon abgezogen 16,5 (das obige x) für MnO_2, bleibt 5,3 für die Basis. Die Proportion ($^1/_2 \times 16,5 =$) $8,25 : 5,3 = 1 : 0,642$ ergiebt in der letzten Zahl (0,642) das, was man im Weldon-Verfahren als „Basis" bezeichnet.

Den Gesammtmangangehalt des Schlammes stellt man meist nur hin und wieder fest, weil diese Operation nicht ganz so schnell wie die eben beschriebenen ausgeführt werden kann, und weil es lange nicht so wichtig ist zu wissen, wie viel Mangan noch als MnO vorhanden ist, als was die Gesammtbasis beträgt. Sehr interessant ist diese Bestimmung immerhin, und muß jedenfalls zeitweilig vorgenommen werden. Man kocht 10 ccm des Manganschlammes mit Salzsäure bis zur Vertreibung von sämmtlichem Chlor, neutralisirt die freie Säure mit Natronlauge recht genau und bringt wieder zum Kochen, worauf man klare (filtrirte) Chlorkalklösung zusetzt, bis die Flüssigkeit eine röthliche Färbung zeigt durch Bildung einer Spur übermangansauren Salzes. Abgesehen von dieser ganz un-

wesentlichen Spur, die man übrigens durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol wieder zum Verschwinden bringt, befindet sich jetzt sämmtliches Mangan im Zustande eines Niederschlages von MnO_2; man bringt denselben auf ein Filter, wäscht ihn vollkommen aus, bis das Filtrat mit Jodkalium durchaus keine Reaction mehr giebt und löst nun den Niederschlag in der angesäuerten Lösung von Eisenvitriol auf, mit Zurücktitrirung durch Chamäleon, ganz wie bei der oben beschriebenen Bestimmungsmethode des im Schlamm schon fertig enthaltenen Mangansuperoxyds.

Jurisch (Chem. Ind. 1880, p. 193) beschreibt einige Abänderungen bei der Untersuchung des Weldon-Schlammes, mit complicirten Formeln, die kaum anderwärts in Gebrauch gekommen sind.

Betriebsresultate.

Das Ausbringen an Chlorkalk beim Weldon-Verfahren wird in England stets so berechnet, daß man angiebt, wie viel Centner Kochsalz für eine Tonne (20 Ctr.) vollgrädigen Chlorkalk zersetzt werden müssen. Das Resultat hängt hierbei also von mehrfachen Umständen ab: von der Vollständigkeit der Salzsäure-Condensation beim Sulfatproceß, von der Stärke der erzielten Salzsäure, von deren Ausnutzung im Weldon-Entwickler, von der Concentration des Manganschlammes (bei verdünntem Schlamm wird der Inhalt des Entwicklers ebenfalls zu sehr verdünnt), von dem Oxydationsgrade und der Basis im Schlamm, kurz von der Leitung des ganzen Processes. Früher konnte man als bestes Durchschnittsresultat auf 20 Ctr. Chlorkalk 57 Ctr. Kochsalz rechnen, aber häufiger brauchte man 60 Ctr. Den Salzsäureverbrauch an sich konnte man in England für 1000 kg 37 Proc. Chlorkalk = 4600 bis 4800 Liter Salzsäure von 1,12 specif. Gew. = 1250 kg wirkliches HCl rechnen (eine andere Angabe, nämlich 4000 kg Salzsäure vom specif. Gew. 1,14, kommt auf dasselbe heraus), während in dem Chlorkalk das Chlor von 380 kg im HCl enthalten ist, entsprechend einer Verwerthung von wenig über 30 Proc. des Chlors der Salzsäure. In Außig rechnete man 1878 auf 1 Thl. Chlorkalk $3^1/_2$ Thle. Salzsäure von 21 bis 22° B., entsprechend etwa 1155 kg HCl auf 1000 Chlorkalk, also etwas weniger als in England.

Seit man die Ablaugen von den Entwicklern nicht mehr mit Kalkstein, sondern mit Manganschlamm selbst sättigt, also die in ersteren enthaltene Säure noch zu Gute macht, erhält man viel bessere Ausbeuten, und rechnet jetzt auf 20 Ctr. Chlorkalk nur 44 Ctr. Salz; in manchen Fabriken kommt man neuerdings noch darunter (S. 304).

Ein anderes in Betracht kommendes Moment ist der Zuschuß von natürlichem Braunstein, welcher zum Ersatze der Verluste von Manganlaugen erforderlich ist. Auch in dieser Beziehung unterscheiden sich die Fabriken sehr, doch hat sich dieser Zuschuß immer mehr verringert, indem man noch sorgfältiger arbeiten lernte, so daß Fabriken, welche früher 5 Proc. Zusatz gebrauchten, jetzt mit nur $2^1/_2$ Proc. auskommen; manche kommen sogar auf $1^1/_2$ Proc. herab. Wer sorglos arbeitet, kann freilich 10 Proc. nöthig haben. Abgesehen von rein

mechanischen, auf directe Unreinlichkeit zurückzuführenden Laugenverlusten ist namentlich zu berücksichtigen, daß so wenig Manganchlorür als möglich in dem nach dem Neutralisiren sich absetzenden Schlamm zurückbleibe. Je besser man die Lauge schon in den Chlorentwicklern mit regenerirtem Manganschlamm selbst neutralisirt, um so weniger kohlensaurer Kalk wird nachher in dem Neutralisationsbrunnen erforderlich sein. Vergleiche hierüber auch S. 320. Von regenerirtem Superoxyd braucht man theoretisch zur Fabrikation einer Tonne (1016 kg) 37proc. Chlorkalks 462 kg, aber in der Praxis wegen unvermeidlicher Verluste an Chlor etwa 500 kg, welche in etwa 14 cbm gutem Superoxydschlamm enthalten sind, wie er von den Oxydationsthürmen kommt.

Man will bemerkt haben, daß das Chlor von regenerirtem Braunstein viel schneller auf der Oberfläche des Kalkhydrats in den Kammern wirkt, als das Chlor von natürlichem Braunstein, und daß man deshalb die Kalkschicht im ersteren Falle nicht so hoch machen kann, als im letzteren, etwa im Verhältnisse von $8^1/_2 : 10$. Ob dies wirklich der Fall ist, scheint nicht genau ausgemacht zu sein. In einer der größten und besten englischen Fabriken rechnet man für jede wöchentlich nach Weldon's Verfahren zu fabricirende Tonne Chlorkalk 200 englische Quadratfuß, also nicht ganz 20 qm Grundfläche der Chlorkalkkammern; Näheres später im 20. Capitel.

Jedenfalls erhält man aus Weldon's regenerirtem Braunstein ausgezeichneten Chlorkalk von beliebiger Stärke bis zu 39 Proc., welcher auch beim Packen in die Fässer erheblich weniger verlieren soll als der nach dem alten Verfahren dargestellte Chlorkalk (ca. $^1/_2$ gegen $1^1/_2$ Proc.).

Die Arbeitskosten für die Chlorarbeit nach Weldon's Verfahren sind nur unbedeutend größer für einen sehr großen als für einen kleineren Betrieb, abgesehen natürlich von den Kosten für Zubereitung des Kalkhydrats und Packen des Chlorkalks. Man braucht stets einen Mann per Schicht für das Oxydiren, welcher zugleich die allgemeine Aufsicht übernehmen kann; einen Mann zum Bereiten der Kalkmilch; einen für die Superoxyd-Schlammkästen; einen für die Weldon-Chlorentwickler; einen für die Neutralisirungsbrunnen; einen für die Chlorentwickler gewöhnlichen Systems und einen für die Dampfkessel. Damit kann man Braunstein regeneriren und Chlor entwickeln, um etwa 15 Tonnen Chlorkalk täglich zu machen; aber auch wenn man nur 5 Tonnen macht, wird man kaum mit weniger Arbeitskräften auskommen können, und nur weniger Hülfsarbeit zum Kalk-Kohlen-Schlackenfahren ꝛc. gebrauchen. In England wird häufig die ganze Arbeit im Stück verdungen, je nach Größe der Fabrik zu 5 bis 10 Sh. per Tonne Chlorkalk.

Für die Kosten des Chlorkalks nach Weldon'schem Verfahren in den Jahren vor 1875 mache ich folgende Angaben, welche sich auf wirklich über einen längeren Zeitraum erhaltene Betriebsresultate und auf Einrichtungen von sehr verschiedener Größe beziehen:

Kalk,	1350 kg	à 16	Mk. . . .	21,60	Mk.
Kalkstein,	250 „	à 10	„ . . .	2,50	„
Kohlen,	1250 „	à 12	„ . . .	15,00	„
Braunstein,	50 „	à 100	„ . . .	5,00	„
Fässer				20	
Arbeitslohn				10,00	„
Kosten für 1000 kg 37 proc. Chlorkalk .				74,10	Mk.

Dazu kommen dann noch Generalkosten und der Werth der Salzsäure.

Eine neuere, völlig authentische Betriebsabrechnung (von 1874), bei welcher ebenfalls noch sehr hohe Materialienpreise vorlagen, ist folgende (für St. Helens):

762 kg	Kohlen, à 9 Mk.	6,86	Mk.
587 „	Kalk zum Oxydiren, à 18 1/2 Mk.	10,86	„
575 „	Kalk zum Chlorkalk, à 20 Mk. .	11,50	„
312 „	Kalksteinstaub, à 10 Mk. . . .	3,12	„
62 „	Braunstein, à 130 Mk. . . .	8,06	„
	Löhne (incl. Dampfkessel, Chlorkalkpacken rc.)	17,70	„
	Fässer	17,08	„
		75,18	Mk.

Oder incl. aller Generalkosten und Spesen ab Liverpool pro Tonne Chlorkalk in der theuersten Zeit, ohne Anrechnung der Salzsäure 125 Mk.

Die Kosten für die Wiederbelebung von so viel Superoxyd, um 60 Tonnen stärksten Chlorkalks wöchentlich zu erzeugen, werden von Gaskell, Deacon & Co. aus dem Jahre 1870 folgendermaßen angegeben:

60 Tonnen Kalk, à 12 Sh.	36	Pfd. Strl.	—	Sh.
Löschen und Sieben desselben	6	„ „	—	„
12 Tonnen Kalkstein, à 8 1/2 Sh.	5	„ „	2	„
Dampf	12	„ „	10	„
Lohn für Maschinen und Oxydiren	2	„ „	16	„
„ „ Neutralisiren und Pumpen des Chlormangans	1	„ „	19	„
„ „ Anfertigen und Pumpen der Kalkmilch . .	3	„ „	—	„
	67	Pfd. Strl.	7	Sh.
Abzüglich 2 Sh. per Tonne Minderarbeit bei Darstellung des Chlorkalks gegenüber dem Verfahren mit natürlichem Braunstein	6	Pfd. Strl.	—	Sh.
	61	Pfd. Strl.	7	Sh.

Dies entspricht 1 Pfd. Strl. 6 Pence oder etwa 21 Mk. für so viel Braunstein, als eine Tonne 37 proc. Chlorkalk verbraucht, excl. Zinsen, Generalkosten und Reparaturen. Aber dafür brauchte man damals noch mindestens 33 Proc. zu viel Kalk und hat seitdem die Kosten für das Sieben desselben gänzlich erspart; dadurch stellen sich die Kosten nur auf 15 1/2 Mk. excl. oder 20 Mk. incl. Zinsen rc. für eine Tonne Chlorkalk.

Nach freundlicher Mittheilung von Herrn Director Kloß verbrauchte man 1878 in Dieuze im Mittel folgende Mengen Substanz für die Fabrikation von 100 kg Chlorkalk von 108° Gay-Lussac:

Braunstein (58 Proc.)	2,9 kg
Salzsäure 20° B.	397 „
Kalk für die Kammern	60 „
Kalk für Kalkmilch	65 „
Kalkstein zum Neutralisiren	16 „

Der Kohlenverbrauch betrug nach Privatmittheilung von Herrn Weldon 1878 im Durchschnitte aller Fabriken 800 kg per Tonne 35proc. Chlorkalks, eine Fabrik in Frankreich kommt jedoch mit 450 kg Kohlen aus. In beiden Fällen ist das Brennen des Kalks nicht mit eingeschlossen.

Nach dem Chemical Trade Journal **6**, 15 betrugen die Kosten für Erzeugung von 1 Tonne 36proc. Chlorkalks nach dem Weldon-Verfahren im Jahre 1890:

	Pfd. Strl.	Sh.	Pence
Kohlen	—	6	—
Kalk	—	14	—
Kalksteinstaub	—	1	—
Braunstein	—	4	2
Arbeitslohn	—	13	4
Fässer	—	13	—
Amortisation 10 Proc.	—	5	—
Reparaturen	—	4	3
Generalkosten	—	6	8
4 Tonnen Salzsäure	2	—	—
	5 Pfd. Strl.	7 Sh.	5 Pence = 112 Mk.

Als damalige Anlagekosten für eine Weldon-Einrichtung für 100 Tonnen Chlorkalk pro Woche wird 12000 Pfd. Strl. = ca. 250000 Mk. angegeben.

Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 155) giebt folgende (für Lancashire giltige) Kostenberechnung für Chlorkalk, der nach dem Weldon-Verfahren erhalten wird (NB. ohne Berechnung der Salzsäure, der Abnutzung, der Generalkosten ꝛc.):

	Pfd. Strl.	Sh.	Pence
Kohlen	0	4	6
Kalk zum Oxydiren	0	10	8
„ „ Chlorkalk	0	10	8
Kalksteinstaub	0	2	2
Braunstein	0	3	0
Lohn	0	15	0
Fässer	0	17	0
	3 Pfd. Strl.	3 Sh.	0 Pence

Folgendes sind die authentischen Gestehungskosten von 100 kg Chlorkalk von 100° Gay-Lussac nach dem Weldon'schen Verfahren in einer mitteleuropäischen Fabrik in den Jahren 1891 und 1892:

Salzsäure 20° B.	404,2 kg	zu Frcs.	21,50	=	Frcs.	8,68
Braunstein	6,4	„ „ „	70,00	=	„	0,45
Kalk	103,0	„ „ „	38,80	=	„	3,48
Kalkstein	23,8	„ „ „	6,00	=	„	0,14
Kohle	117,0	„ „ „	17,00	=	„	1,98
Arbeitslohn						1,16
Reparaturen						1,20
Generalkosten						0,50
Verpackung und Verladen						1,50
					Frcs.	19,09

Anderweitige Verwendungen von Weldon-Schlamm.

In Folge der äußerst feinen Zertheilung des Weldon-Schlammes wirkt derselbe nicht nur auf Salzsäure viel energischer, als natürlicher Braunstein, sondern kann auch in anderen Fällen Wirkungen ausüben, die man mit Braunstein gar nicht erzielen kann. Dabei mag auch zuweilen der Umstand mitspielen, daß im Weldon-Schlamm keinesfalls wasserfreies MnO_2 vorhanden ist, sondern entweder Mangandioxydhydrat, MnO_3H_2, oder Salze desselben mit CaO und ein wenig anderer Basen. Auch das fast völlige Fehlen des Eisens kann zuweilen sehr wichtig gegenüber dem eisenhaltigen Braunstein sein, z. B. in der Glasfabrikation, wo jedoch (wie in vielen anderen Fällen) der verhältnißmäßig hohe Preis des regenerirten Mangandioxyds seine Verwendung nur ausnahmsweise zulassen wird.

Eine sehr wichtige Verwendung hat der Weldon-Schlamm zur Reinigung des Aluminiumsulfats von Eisen gefunden, nach dem Verfahren von Kynaston (Engl. Pat. Nr. 3809, 1882; vergl. auch Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 20), welches von allen Verfahren für diesen Zweck sich als das günstigste erwiesen hat.

Hood & Salamon (Polyt. Journ. **268**, 136) haben den Weldon-Schlamm als Gasreinigungsmasse vorgeschlagen (vergl. meine Anwendung von Ausschußschlamm zur Entschwefelung von Abflußlaugen vom Sodarückstand, S. 302).

Chlorcalcium-Abfalllaugen.

Eine Verwendung des Chlorcalciums, welches in so enormen Mengen bei der Weldon'schen Regenerirung abfällt, ist bisher noch nicht entfernt in ausreichendem Maße gefunden worden. Es ist, da es ganz eisenfrei ist, durch Eindampfen und Schmelzen mit Leichtigkeit als blendend weiße Masse, ähnlich wie Aetznatron, zu erhalten, und wird dann auch, wie dieses, in eisenblechernen Trommeln verpackt. Man verwendet es in Alizarinfabriken, in einigen Zuckerfabriken als Zusatz bei der Saturation; zur Darstellung von Chlorbarium durch Glühen mit Schwerspath und Kohle (S. 281), zu der von gefälltem Gyps (Perlweiß, pearl-hardening; vergl. Bd. II, S. 621); aber der größte Theil der Chlorcalciumlösung läuft nutzlos fort, und macht nur das Wasser, in welches sie

sich ergießt, hart, wenn sie auch sonst ganz unschädlich ist. Man hat vorgeschlagen (z. B. Hargreaves, Chem. News **16**, 131), es als Zusatz zu Düngemitteln zu verwenden, um die Phosphorsäure niederzuschlagen und vor Auswaschen zu bewahren, sowie als anti-fermentatives und antiseptisches Mittel, welches zugleich die flüchtigeren Ammoniakverbindungen als Salmiak fixirt. Aus den dunkelbraunen Laugen vom Kochen des Esparto- und Holzstoffes, wenn sie aus Mangel an billigem Brennmaterial nicht zur Wiedergewinnung von Soda verwendet werden, kann man wenigstens durch Chlorcalcium fast alle organischen Stoffe niederschlagen und eine sehr wenig gefärbte, nur chlornatriumhaltige Flüssigkeit erhalten, welche man leichter in die Flüsse laufen lassen kann.

Campbell und Boyd wollen dieses Chlorcalcium wieder durch Fällung mit Natriumsulfat in Gyps (pearl-hardening) und Chlornatriumlösung umsetzen und beides benutzen! (Engl. Pat. Nr. 5571, 1890.)

Statistik.

Im Jahre 1877 waren in England, Schottland und Irland 50 Weldon'sche Regenerirungsapparate in Thätigkeit, welche etwa 105000 Tonnen Chlorkalk oder sein Aequivalent an chlorsaurem Kali darstellten, d. h. etwa 90 Proc. alles in England überhaupt fabricirten. Heute ist die Menge erheblich größer; vgl. Cap. 31. In Frankreich befanden sich 8 Anlagen, welche über 20000 Tonnen, d. h. so gut wie allen dort fabricirten Chlorkalk liefern; in Deutschland 5, in Oesterreich 2, in Norwegen 1, in Belgien 3 Fabriken; auch in diesen Ländern wird der größte Theil alles Chlorkalks noch heute auf diesem Wege dargestellt.

Achtzehntes Capitel.

Das Deacon'sche Chlorverfahren.

Die Zersetzung von Salzsäure durch atmosphärische Luft wurde schon 1845 von Oxland patentirt (Engl. Pat. Nr. 10528). Man soll das Gemisch beider Gase durch glühenden Bimsstein leiten, das austretende Gas abkühlen und die noch unveränderte Salzsäure durch Wasser auswaschen. Weitere Patente dieser Art werden im letzten Capitel dieses Buches angeführt werden.

Die Ausbeute an Chlor ist bei dem Oxland'schen oder jedem anderen Verfahren, bei dem Chlor aus Salzsäure und Luft nur durch Hitze, wenn auch in Anwesenheit von porösen Substanzen, erzeugt werden soll, äußerst gering, und solche Verfahren haben keine praktische Brauchbarkeit.

Dieses Problem wurde später von einer anderen Seite in Angriff genommen, nämlich durch Vermittelung von Kupferchloriden. Vogel (Polyt. Journ. **136**, 237; Wagner's Jahresb. 1861, S. 177) schlug 1855 vor, aus Kupferchlorid durch Erhitzen bis zur beginnenden Rothgluth Chlor zu entwickeln:



$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2Cl,$$

und das Kupferchlorür, mit Salzsäure gemischt, durch den Luftsauerstoff wieder zunächst in Oxychlorid, $CuCl_2, 3CuO, 3H_2O$, dann in Kupferchlorid überzuführen: $Cu_2Cl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2O$. Man könne jedoch bei der Arbeit in größerem Maßstabe nicht die Hälfte, sondern nur ein Drittel von dem Chlor des Kupferchlorids, nämlich 13,8 Proc., aus dem letzteren entbinden. Gatty soll nach Hofmann's Report by the Juries 1862, p. 35 dieses Verfahren untersucht und gefunden haben, daß die Chlorverbindungen des Kupfers Gefäße von Steinzeug und die härtesten Chamotteziegeln rasch zerfressen, so daß man kaum Gefäße finden kann, um es einzudampfen und zu calciniren. Die Manipulation mit ihnen ist für die Arbeiter sehr gesundheitsgefährlich, und selbst ein geringer Verlust von Kupfer würde bei diesem hohen Preise die Rentabilität des Verfahrens vernichten.

Nichtsdestoweniger ist von Laurens dasselbe Verfahren nochmals (Engl. Pat. Nr. 168, 1860) patentirt worden. Man soll Kupferchlorid durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure, oder von Kupfer in Königswasser, oder durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Chlorbarium oder Chlorcalcium und dergleichen darstellen, die Lösung zur Trockne bringen und auf 100 bis 150° erhitzen, bis das Wasser ausgetrieben ist und ein braungelbes Pulver zurückbleibt; der Rückstand soll mit seinem halben Gewichte Sand gemischt und in einer Retorte auf 220 bis 300° erhitzt werden, bis die Hälfte des im Kupferchlorid enthaltenen Chlors ausgetrieben ist. Das rückständige Gemenge von Kupferchlorür und Sand wird aus der Retorte genommen, mit Salzsäure versetzt und in einem Luftstrom eingedampft; das wasserhaltige Kupferchlorid wird durch Auskrystallisiren gewonnen und mit oder ohne den Sand erhitzt, um das Wasser auszutreiben und den Proceß von vorn anzufangen. — Dieses Verfahren hat nur darum einige Wichtigkeit, weil man es als einen der Vorläufer des Deacon'schen betrachten kann. Am 1. Januar 1864 (Nr. 5) patentirt Trégomain dasselbe Verfahren mit unerheblichen Modificationen. Er bringt das Kupferchlorür zum Schmelzen, pulvert es, verwandelt es in einem heißen Luftstrom in Oxychlorid, behandelt dieses mit flüssiger oder gasförmiger Salzsäure und gewinnt das gebildete Kupferchlorid durch Auslaugen und Krystallisiren.

Ein späteres Patent von Mallet (Nr. 3171, 1866) beruht ebenfalls darauf, daß Kupferchlorür durch Sauerstoff in Oxychlorid verwandelt wird, welches seinen Sauerstoff bei dunkler Rothgluth abgiebt und wieder in Chlorür übergeht. Er wendet cylindrische, gußeiserne, horizontale Retorten an, inwendig mit einer von Chlorkupfer nicht angreifbaren Glasur überzogen, z. B. mit borsaurem, kieselsaurem oder phosphorsaurem Kupfer. Die Retorten haben unten eine Auslaßöffnung, in ihrer axialen Verlängerung ein Gasrohr, und ruhen in einem Ofen auf Rollen, welche ihre Rotation erlauben. Das Oxychlorid wird mit 15 bis 20 Proc. indifferenter Substanzen, wie Kaolin, Porcellan, Sand oder Chamottemehl, gemischt, und die Mischung bleibt ein- für allemal in der Retorte. Wenn man nur Sauerstoff erzeugen will, so arbeitet man bei anfangender Rothgluth; nach Aufhören der Gasentwickelung läßt man abkühlen, läßt einen Dampfstrahl und Luftstrom in die Retorte einströmen und versetzt

diese in Rotation, wodurch in zwei bis drei Stunden das Oxychlorid regenerirt wird. Injicirt man aber gleich anfangs salzsaures Gas, oder läßt auf das gebildete Oxychlorid nachträglich Salzsäure wirken, so erhält man Kupferchlorid, durch dessen Erhitzen man Chlor gewinnen kann. 100 kg Kupferchlorür sollen 6 bis 7 cbm Chlorgas liefern, und da man in 24 Stunden mindestens vier bis fünf Operationen auszuführen vermag, so genügt obige Menge zur Bereitung von 200 bis 300 kg Chlorkalk täglich.

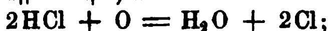
Die Kupferverfahren konnten, so lange sie in der bisher beschriebenen Weise ausgeführt wurden, schon wegen des unvermeidlichen großen Kupferverlustes keinen technischen Erfolg haben. Ein solcher wurde erst erreicht, als Henry Deacon den Gedanken gefaßt hatte, gewissermaßen die Ideen von Oxland und Vogel zu combiniren, indem er statt des indifferenten Bimssteins das Gemenge von Luft und Chlorwasserstoff über einen mit Kupfersalz getränkten porösen Körper leitete, und die Reaction zu einer continuirlichen machte, wobei die auf einander folgenden Reactionen der Kupferchloride mit HCl und O sich in diesen porösen Körpern selbst abspielen. Sein erstes englisches Patent datirt vom 29. April 1868 (Nr. 1403), und in den wenigen Jahren bis zu seinem 1876 erfolgenden Tode hat er noch 20 weitere Patente genommen. Deacon hat es selbst anerkannt, daß er bei der weiteren Ausarbeitung seines Erfindungsgedankens von Ferdinand Hurter und E. Carey aufs wirksamste unterstützt worden ist.

Man erhebt in England noch heute den Vorwurf, daß Deacon (ebensowenig wie u. A. Weldon) in Deutschland ein Patent erhalten habe, und daß dies eine absichtliche „Räuberei“ gewesen sei. Dieser Vorwurf ist nicht nur ungerecht, sondern geradezu lächerlich. Bekanntlich gab es bis 1876 überhaupt gar kein deutsches Patentgesetz. Ein Erfinder hätte also Patente in den verschiedenen deutschen Staaten nachsuchen müssen, von denen viele aber gar keine solchen ertheilten. In Preußen herrschte damals ein Patentgesetz, nach dem nur in jeder Richtung neue Erfindungsgedanken, wie sie äußerst selten vorkommen und weder von Weldon noch von Deacon verwirklicht wurden, zur Geltung kommen konnten; jährlich wurden nur 20 bis 50 Patente ertheilt, und diese nützten den Inhabern recht wenig, da man ja in den kleineren Nachbarstaaten dieselbe Erfindung ohne Patent ausbeuten konnte. Jener Vorwurf ist um so lächerlicher, als das Deacon-Verfahren in Deutschland nicht, wie man nach jenen Vorwürfen meinen sollte, ein Gegenstand des allgemeinen Raubes gewesen, sondern nur von zwei Fabriken ausgeübt worden ist, von denen die eine sich mit Deacon darüber verständigt hatte!

Hätte damals schon das heute geltende deutsche Patentgesetz gegolten, so würde, nach allen Analogien zu urtheilen, Deacon in Deutschland ein Patent erhalten haben, und die deutsche chemische Industrie würde sich sogar in Folge davon seines Verfahrens viel mehr bedienen, als dies der Fall gewesen ist, da sie gegen eine bestimmte Abgabe der Erfahrungen des Erfinders theilhaftig geworden wäre.

Deacon's Verfahren wurde in weiteren Kreisen erst durch einen auf der Naturforscherversammlung in Liverpool 1870 gehaltenen Vortrag bekannt, der

in Chemical News 22, 157 abgedruckt ist (s. auch Wagner's Jahresb. 1871, S. 243). Er geht davon aus, daß, wie schon längst vor ihm bekannt, eine Mischung von Salzsäuregas und Sauerstoff bei hinreichender Erhitzung, namentlich beim Leiten über glühende poröse Massen, theilweise in der Weise gespalten wird, daß Chlor und Wasser entstehen:



$$2HCl + O = H_2O + 2Cl;$$

aber bei Anwendung gewisser Substanzen, über welche die Mischung geführt wird, findet die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur und so vollständig statt, daß sämmtliche Salzsäure zersetzt und ihr Chlor frei gemacht werden kann [dies ist theoretisch und praktisch unrichtig]. Man muß dazu eine Substanz wählen, welche beim Darüberleiten der Gase unverändert bleibt, aber Veränderungen in den Gasen hervorruft; am besten eignen sich dazu Kupfersalze, von denen das bequemste das Kupfersulfat ist. Wenn man Ziegelstücke in eine Lösung von Kupfervitriol taucht, trocknet, in Röhren füllt und das Gasgemisch durchleitet, so fängt die Reaction schon bei 204° an, und ist zwischen 373 und 400° am lebhaftesten; bei 427° verflüchtigt sich schon Kupfer als Chlorid. Eine unendlich kleine Menge Kupfer kann somit das Chlor einer unendlich großen Menge Salzsäure frei machen. Die Wirksamkeit des Kupfersulfats scheint nur von dessen Oberfläche abzuhängen; je nach der Schnelligkeit des Gasstromes wird mehr oder weniger Salzsäure zersetzt, aber die Menge des entwickelten Chlors ist für gleichen Apparat, Temperatur und Zeit eine constante. Auch die Beimischung indifferenter Gase, wie Wasserdampf, Stickstoff, Kohlensäure, Schwefelsäure, ändert an dem Gesetze Nichts. Zu dieser Beobachtung ist Deacon, wie er sagt, durch eine theoretische Betrachtung des schon von Mehreren vorgeschlagenen Verfahrens der Darstellung von Chlor durch Erhitzen von Kupferchlorid, Oxydiren des Kupferchlorürs, Zufügen von Salzsäure und abermalige Entziehung von Chlor aus dem gebildeten Producte gekommen; aber seine Idee unterscheidet sich davon in dem bedeutsamen Punkte, daß er die Reactionen nicht in successiven Zeitperioden, sondern gleichzeitig vornimmt, und daher zu einem continuirlichen Chlorentwickelungsprocesse kommt. Er fand dann auch, daß das mit so viel Stickstoff verdünnte Chlorgas doch starken Chlorkalk gebe, wenn man es über eine große Oberfläche von Kalk leitet, so daß das stärkste Gas den am meisten gesättigten Kalk, das schwächste den frischen Kalk trifft. Die Reaction sei an und für sich eine Wärmequelle, da 4 Vol. HCl + 1 Vol. O, also 5 Vol., zu 2 Vol. H_2O + 2 Vol. Cl = 4 Vol. reducirt werden; wenn man von den 34462 Wärmeeinheiten, welche die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser erzeugt, die 23783 Wärmeeinheiten abzieht, welche durch Vereinigung von Wasserstoff und Chlor entstehen, so bleibt noch ein Ueberschuß von 10679 Wärmeeinheiten; zwar nehmen das Wasser und der Stickstoff einen großen Theil derselben auf, immerhin ersetzen sie aber einen Theil des Wärmeverlustes durch Strahlung in dem Zersetzungsapparat. (Ueber diesen Gegenstand ist dann später eine Polemik entstanden, indem Thomsen im Polyt. Journ. 199, 128 Deacon vorwarf, er habe übersehen, daß das bei der Reaction entstehende Wasser nicht flüssig, sondern gasförmig sei, wodurch sich die disponible Wärmemenge auf die Hälfte reducirt. Hurter replicirte darauf in

den Berichten der Deutsch. chem. Ges. 1871, S. 199; aber Thomsen erwies das. S. 596 seinen Standpunkt als durchaus richtig.)

Deacon behauptet ferner, daß die Gasmischung, wie sie in dem gewöhnlichen Sulfatfabrikationsapparat entstehe, gerade richtig sei; daß die Temperatur zwar sehr genau regulirt werden müsse, aber mit Hülfe eines Regulators von Ziegelmauerwerk und eines von ihm verbesserten Pyrometers leicht constant gehalten werden könne, daß Eisen dem Chlorgas guten Widerstand leiste [doch nur, wenn es ganz trocken ist!]; daß das große Volumen der Gase keine Schwierigkeit bereite, und daß die einzige aber nicht bedeutend erscheinende Schwierigkeit die Verflüchtigung von etwas Eisenchlorid sei, welches sich in den mit Kupfersalz getränkten Ziegeln absetze und durch einen besonderen vorher eingeschalteten Reinigungsapparat ausgehalten werden müsse.

Auch nachdem die ersten Schwierigkeiten überwunden zu sein schienen, arbeitete Deacon unablässig in derselben Richtung weiter, um die Bedingungen des Processes möglichst aufzuklären; seine Resultate sind in einer Vorlesung niedergelegt, welche er am 20. Juni 1872 vor der Englischen Chemischen Gesellschaft hielt (Chem. Soc. Journ. **10**, 725—767). Dieselben sind in kurzem Auszuge folgende:

Nur solche Substanzen wirken „activ“ oder „katalytisch“ auf eine Mischung von Salzsäuregas und Luft, welche von Salzsäure chemisch angegriffen werden, namentlich solche, welche damit ein Chlorid bilden, das durch heiße trockene Luft unter Entwickelung von Chlor zersetzt wird; aber der Grad der Einwirkung der Salzsäure auf jene Substanzen ist nicht proportional der bei continuirlicher Wirkung gebildeten Menge von Chlor. Ein Minimum von Chlor geben Thon, Bimsstein, Eisenoxyd, Chromoxyd. Um stärkere Wirkung zu erzielen, muß die Substanz zugleich bei der Versuchstemperatur Verwandtschaft zum Sauerstoff haben. — Am activsten sind die Salze des Kupfers, von welchen der Billigkeit wegen stets das Sulfat angewendet wird. Es bildet sich dabei stets Kupferchlorid, aber glücklicherweise in erheblichen Mengen erst bei einer höheren Temperatur, als der, welche für die Bildung von Chlor am günstigsten ist. Nur die Oberfläche, nicht die Masse des Kupfersalzes bedingt die Größe der Reaction. Für die gleiche Gasmischung und bei gleicher Temperatur ist die Menge des von einem Molecül des Kupfersalzes zersetzten Chlorwasserstoffs abhängig davon, wie oft die Molecüle der Gasmischung durch die Actionssphäre des Kupfersalzes gehen. Umgekehrt ist die Activität eines Molecüls des Kupfersalzes abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher frische Substanz ihm dargeboten und die Producte entfernt werden. Dabei wird keine Kraft erzeugt; vielmehr (wie Bunsen in seinen Gasometrischen Methoden S. 268, 1. Aufl., sagt) leistet die katalytisirende Kraft nicht eine unbegrenzte Arbeit, sondern für die letztere verschwindet eine äquivalente Arbeitsgröße, gerade wie bei der Hebung einer Last mit dem sinkenden Gewichte eine der geleisteten Arbeit äquivalente Arbeitsgröße verbraucht wird. In langen parallelen Röhren von demselben Durchmesser ist die Anzahl der Gelegenheiten zur Reaction für jedes Kupfersalzmolecül in derselben Zeit dieselbe für beinahe alle Geschwindigkeiten des Gasstroms; bei ähnlichen Röhren von verschiedenen Durchmessern bleibt sie dieselbe, wenn die Geschwindigkeiten des

Gasstroms sich umgekehrt wie die Quadrate der Röhrendurchmesser verhalten, in porösen Massen wächst sie beinahe direct proportional der Geschwindigkeit des Gasstroms. Unter sonst gleichen Umständen variirt die Menge der zersetzten Salzsäure in irgend einer gegebenen Zeit mit der Quadratwurzel der das Verhältniß des Sauerstoffs zur Salzsäure ausdrückenden Zahl. Die Menge des gebildeten Kupferchlorids steht in keinem Verhältniß zu der erzeugten Menge von Chlor. Da die Wirkungssphäre des Kupfersalzes sich auf Molecüle erstreckt, welche nicht in Berührung mit ihm stehen, so muß Salzsäure unter Bedingungen zersetzt werden, wobei die Vereinigung eines der beiden sie zusammensetzenden Elemente mit dem Kupfersalz unmöglich ist; d. h. die Zersetzung muß theilweise, wenn nicht ganz, durch die Resultirende der dabei wirksamen Kräfte verursacht werden, und daher die directe Reaction $2\,HCl + O = H_2O + 2\,Cl$ eintreten. — Man muß übrigens constatiren, daß die ziemlich anspruchsvollen theoretischen Erörterungen Deacon's, soweit man absehen kann, fast gar keinen fördernden Einfluß auf die praktische Gestaltung des Processes gehabt haben, für welche hausbackene Regeln und Rücksichten der Technik maßgebend sein mußten. Gerade wenn Deacon nicht eine so positive Ueberzeugung gehabt hätte, daß er die richtige Theorie des nach ihm benannten Processes bis zu den Molecularschwingungen hinab schon erforscht habe, wären wohl nicht von ihm und vielen anderen so ungeheuer kostspielige Mißgriffe im größten Maßstabe gemacht, sondern erst noch weitere Erforschungen angestellt worden (vergl. auch Hasenclever, Polyt. Journ. **222**, 257).

Ein weiterer Beitrag zur Theorie des Deacon'schen Chlorprocesses wurde von Hensgen geliefert (Polyt. Journ. **227**, 369). Er knüpft an die von ihm genauer beobachtete Zersetzung von wasserfreiem Kupfersulfat durch trockenes Salzsäuregas an (Bd. II, S. 20) und findet, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff die Zersetzung nach der Gleichung:



$$CuCl_2 + H_2SO_4 + O = CuSO_4 + H_2O + 2\,Cl$$

fast quantitativ vor sich geht. Mit Luft statt Sauerstoff war die Zersetzung weniger vollständig. Ein solches Gemenge von $CuCl_2 + H_2SO_4$ entsteht nun eben durch Einwirkung von Salzsäure auf wasserfreies Kupfersulfat. Wenn aber mehr Schwefelsäure vorhanden ist, als obige Gleichung verlangt, so wird die Salzsäure so schnell entwickelt, daß der hinzutretende Sauerstoff kaum noch einwirken kann, und es entsteht dann sehr wenig Chlor (vergl. weiter unten). Die Reactionen bei Einwirkung von Salzsäure und Luft auf Kupferchlorid ohne Anwesenheit von Schwefelsäure stellt Hensgen in folgenden Gleichungen dar:

1. $6\,CuCl_2 = 2\,(CuCl_2 + Cu_2Cl_2) + 4\,Cl$,
2. $2\,(CuCl_2 + Cu_2Cl_2) = 3\,Cu_2Cl_2 + 2\,Cl$,
3. $Cu_2Cl_2 + O = CuO,\ CuCl_2$,
4. $CuO,\ CuCl_2 + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + H_2O$.

Wir werden aber mit folgender einfacher Formulirung der Reactionen auskommen:

1. $2\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2\,Cl$,
2. $Cu_2Cl_2 + O_2 = 2\,CuO + 2\,Cl$,
3. $2\,CuO + 4\,HCl = 2\,CuCl_2 + 2\,H_2O$.

Experimentelle Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen HCl, O, Cl und H_2O sind von Hautefeuille und Margottet (Compt. rend. **109**, 641) und Le Châtelier (ebendas. S. 664) angestellt worden; doch haben diese zunächst keine praktische Bedeutung für den Deacon-Proceß.

Die bei dem Deacon-Verfahren in Betracht kommenden Wärmevorgänge sind folgende. Wenn Sauerstoff auf flüssige Salzsäure wirkt, so tritt keine Zersetzung ein. Die Wärmetönung des Systems

2(H, Cl, 6,5 aq.) + O beträgt . . . 78,8 Cal.

diejenige von

(H_2, O) + 2 Cl beträgt . . . . . . 69,0 „

also müßten von außen her 9,8 Cal. aufgenommen werden, was direct nur durch elektrische Energie (oder auch Licht u. s. w.) geschehen kann, oder indirect durch Sauerstoffüberträger, Braunstein, Chromate rc., welche nascirenden (activen) Sauerstoff abgeben können.

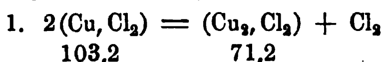
Anders liegt es im gasförmigen Zustande. Hier beträgt die Wärmetönung:

bei 2(H, Cl) + O . . . . 44 Cal.

„ (H_2, O) + 2 Cl. . . . . 58,2 „

also werden beim Uebergang von dem ersten zum zweiten System 14,2 Cal. frei, so daß dieser Uebergang ohne Zufuhr von Energie von außen her stattfinden kann, und sogar eine Quelle von Wärme ist, wenn auch nicht in dem von Deacon (S. 332) behaupteten Grade.

Trotzdem läßt sich dieser Uebergang nur in höchst unbedeutendem Grade durchführen, wenn wir nicht einen Reactionsüberträger („katalytische“ oder „Contact“-Substanz) zu Hülfe nehmen, als welcher praktisch nur die Chloride des Kupfers dienen können. Das Kupferchlorid, $CuCl_2$, wird durch Erhitzung dissociirt; bei einer Temperatur von nahe an 400° zerfällt es in Chlorür und freies Chlor, unter folgenden Wärmeerscheinungen (im festen Zustande):

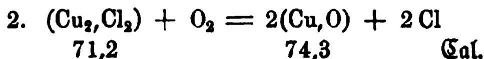


$$1.\quad 2(Cu, Cl_2) = (Cu_2, Cl_2) + Cl_2$$
$$\quad 103{,}2 \qquad\qquad 71{,}2$$

Die zu dem Uebergange aus dem ersten in das zweite System erforderlichen 32,0 Cal. werden durch die Erhitzung auf 400° geliefert[1]).

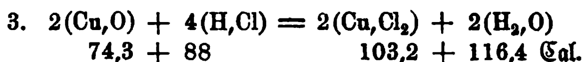
[1]) Dies ist ein neuer Beweis für die Unsicherheit der Voraussagungen, die sich auf thermochemische Verhältnisse gründen wollen (vgl. u. a. Bd. II, S. 408). Bei der Reaction: 2HCl + O (im gasförmigen Zustande) = H_2O + 2 Cl wird viel Wärme frei, und sie sollte daher sehr leicht direct von Statten gehen, während das gerade Gegentheil der Fall ist. Andererseits müßte nach der sonst immer auf die Thermochemie gegründeten Argumentation der Vorgang: $2 CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2 Cl$ nur sehr schwer und auch bei hoher Erhitzung nur ganz unvollständig eintreten, während sich die Sache wieder genau umgekehrt verhält. Hurter sucht sich über diese Schwierigkeit mit folgender Aeußerung hinwegzuhelfen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 107): „Die Wirkung des Kupfers in diesem Falle steht fast einzig da, und beruht auf der Eigenschaft des Kupferchlorids, der Dissociation fähig zu werden — so zu sagen, Wärme in chemische Energie umwandeln zu können.“ In einfache Worte übersetzt, heißt das: gerade in dem Falle, der hier vorlag, nämlich bei dem Deacon-Processe, versagt

Das Kupferchlorür hat nun die Eigenschaft, sehr leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff zu absorbiren, unter Bildung eines Oxychlorids; bei hoher Temperatur giebt es mit Sauerstoff direct Kupferoxyd und Chlor:



$$2.\quad (Cu_2,Cl_2) + O_2 = 2(Cu,O) + 2\,Cl$$
$$71{,}2 \qquad\qquad 74{,}3 \quad \text{Cal.}$$

Die Wärmetönungen ergeben hier ein Freiwerden von 3,1 Cal. Wenn schließlich das Kupferoxyd durch Salzsäure in Kupferchlorid zurückverwandelt wird, so wird auch wieder Wärme frei:



$$3.\quad 2(Cu,O) + 4(H,Cl) = 2(Cu,Cl_2) + 2(H_2,O)$$
$$74{,}3 + 88 \qquad\qquad 103{,}2 + 116{,}4 \text{ Cal.}$$

nämlich 103,2 + 116,4 — (74,3 + 88) = 57,3 Cal.

Die algebraische Summe der in den Reactionen 1 bis 3 entstehenden Wärmetönungen ist 3,2 + 57,3 — 32 = 28,5 Cal., also eine positive Wärmetönung. Wenn also einmal die Reaction begonnen hat, so kann sie ohne Zufuhr von Wärme oder anderer Energie weitergehen, so lange Chlorwasserstoff und Sauerstoff zugeführt werden.

Die Dissociation des Kupferchlorids nach 1) wird jedoch aufhören, sobald der Druck des Chlorgases eine gewisse, mit der Temperatur steigende Grenze

---

die von Deacon und Hurter immerfort angerufene Thermochemie bei einer der wichtigsten Reactionen, und muß man seine Zuflucht zu der Annahme nehmen, es liege hier eine „fast ganz alleinstehende" Eigenschaft des Kupfers vor. Unter diesen Umständen hätte es nicht den mindesten Werth, die von Hurter a. a. O. gegebenen allgemeinen thermochemischen Betrachtungen oder gar seine (von Manchen als besonders werthvoll hingestellte) graphische Darstellung derselben durch eine Tabelle hier wiederzugeben, die uns gerade in einem der Fälle im Stiche lassen, wo sie ihre Hauptprobe machen sollten. Ich muß im Gegentheil die von manchen Seiten sehr gerühmte Gründlichkeit und Wissenschaftlichkeit solcher Betrachtungen als eine ganz illusorische ansehen; das Wesen der Sache wird durch sie nicht ergründet, wenn sie sich auch den Anschein davon geben, und steht auch der Beweis aus, daß sie irgend welchen praktischen Nutzen gehabt haben. Wenn Deacon wirklich nach „wissenschaftlichen" Grundsätzen gedacht hätte, wie sie dort hingestellt sind, so hätte er seine Erfindung gar nicht verfolgen dürfen, da ja die Dissociation des Kupferchlorids durch Hitze nach sonstigen thermochemischen „Grundsätzen" gar nicht vorausgesehen werden konnte.

Völlig unbegreiflich, namentlich im Hinblick auf jene öfters gepriesene Gründlichkeit, ist die Behauptung Hurter's, daß die Eigenschaft des Kupferchlorids, sich in der Hitze zu dissociiren und Wärme in chemische Energie umwandeln zu können, „fast einzig" dastehe. Genau dasselbe geht ja bei der Dissociation von CO_2, SO_3, SO_4H_2 und in unzähligen anderen Fällen vor; und weitere Analogien finden wir bei der Reduction der Metalloxyde durch Kohlenstoff und sogar bei einer Hauptreaction des Leblanc-Verfahrens, nämlich der Reduction von Natriumsulfat durch Kohle (Bd. II, S. 408)!

Der bei diesen sogenannten „wissenschaftlichen" Untersuchungen begangene Fehler ist der, daß sie aus einem größeren Complexe von zum Theil ganz unbekannten Vorgängen nur einen oder den anderen herausgreifen, der sich zur Zeit schon einer exacten Behandlung fügt, welche aber den ganzen Complex nicht zu erklären gestattet. Hiermit will ich wahrlich nicht einer Geringschätzung der wissenschaftlichen Untersuchung technischer Vorgänge das Wort reden, sondern nur deren Ueberschätzung und unrichtigen Anwendung zu steuern suchen.

erreicht hat, wie dies bei allen umkehrbaren Reactionen der Fall ist. Die Zersetzung der Salzsäure wird also bis zu einer gewissen Grenze um so vollständiger sein, je höher die Temperatur. Ist aber einmal die Temperatur erreicht, bei der $CuCl_2$ überhaupt nicht mehr bestehen kann, so wird der ganze Reactionscyclus nicht mehr eintreten können; dann wird also die „Contactwirkung“ des Kupfersalzes auf das Gemenge von HCl und Sauerstoff aufhören. Man wird sich also hüten müssen, diese obere Temperaturgrenze zu überschreiten.

Die Reactionen des Deacon-Processes werden, wie alle Reactionen unter gasförmigen Körpern, um so vollständiger durchgeführt werden: erstens je gleichförmiger die Zusammensetzung des Gasgemisches ist, zweitens, je weniger unthätige Gase den reagirenden Gasen beigemengt sind. Schon ein zu großer Ueberschuß eines der letzteren Gase wirkt in ähnlicher Weise, obwohl meist ein gewisser Ueberschuß des billig oder umsonst zu habenden Gases, hier also des Luftsauerstoffs, von Nutzen sein wird. Man wird also die Zersetzung des Chlorwasserstoffs um so weiter treiben können, je mehr man einen unnützen Luftüberschuß vermeidet, und ein je gleichförmigeres Gemenge von HCl und Luft man darstellen kann. Dies ist ein wichtiger Factor bei dem Hasenclever'schen Verfahren der Austreibung von HCl aus unreiner Salzsäure durch heiße Schwefelsäure und Luft (s. u.).

Die Bedeutung des Deacon-Verfahrens beruht auf Folgendem. Bei dem alten Verfahren mit Braunstein wird der Theorie nach die Hälfte, praktisch kaum mehr als 30 bis 33 Proc., des Chlors der Salzsäure ausgenutzt. Beim Weldon-Verfahren ist die Ausnutzung theoretisch sogar noch geringer (zwei Fünftel), praktisch jedoch ungefähr ebenso hoch wie bei Anwendung von natürlichem Braunstein. Beim Deacon-Verfahren dagegen bekommt man theoretisch alles Chlor der Salzsäure im freien Zustande. Praktisch ist man freilich weit hiervon entfernt; bis auf die letzten Jahre, wo das Muffelgas hier gar nicht verwendet werden konnte, erhielt man bestenfalls 40 Proc. des Chlorwasserstoffs als Chlor, was an sich schon mehr als bei den vorhin erwähnten Verfahren beträgt, außerdem aber die anderen 60 Proc. wieder zurück als Salzsäure, wovon wenigstens der größere Theil genügend stark zur Chlordarstellung nach Weldon ist, so daß man bei guter Arbeit zusammen auf nicht viel weniger als das Doppelte der bei alleiniger Anwendung des Weldon-Verfahrens erreichten Ausbeute an Chlor kommt. Jedenfalls kann man dieses Resultat bei Anwendung der Verfahren erreichen, die auch das Muffelofengas für den Deacon-Proceß ausnützen. Man wird kaum bestreiten können, daß, seitdem die freilich anfänglich sehr großen Mißgriffe bei Ausarbeitung dieses Verfahrens überwunden worden sind, dasselbe von den wirklich im Großbetriebe stehenden Chlorbereitungsverfahren jedenfalls das vortheilhafteste ist. Auch die allermeisten anderen neuen Verfahren würden ihm kaum viel Concurrenz machen können; jedenfalls ist dies auch von den Salpetersäure-Chlorverfahren noch sehr zweifelhaft. Aber als das beste aller überhaupt möglichen Verfahren konnte der Deacon-Proceß doch nie angesehen werden; der Elektrolyse wird es wohl schließlich auch weichen müssen. Auffällig bleibt es immer, daß es das Weldon-Verfahren in England selbst anscheinend bisher nur in ganz unbedeutendem Grade verdrängt hat. (Ge-

nauere Angaben hierüber zu erhalten, war mir bei der neuerdings beobachteten außerordentlichen Geheimthuerei der United Alkali Company nicht möglich.)

Praktische Ausführung des Deacon-Verfahrens.

Der für diesen Proceß erforderliche Chlorwasserstoff wurde früher ausschließlich aus den Sulfatpfannen direct in Gasform entnommen, während man das Muffelgas, wie wir sehen werden, nicht benutzen konnte und in gewöhnlicher Weise zu (unreiner) wässeriger Salzsäure condensiren mußte. Diese directe Verwendung des Pfannengases hat den erheblichen Nachtheil, daß das durch Zutritt von Luft entstehende Gasgemenge während der Operation seine Zusammensetzung bedeutend verändert, indem anfangs aus der Pfanne ein sehr starker, später ein viel schwächerer Strom von Chlorwasserstoff entweicht (vergl. Bd. II, S. 268). Man könnte dies zum Theil ausgleichen, wenn man für jeden Deacon-Apparat zwei Sulfatpfannen anwendete, die abwechselnd beschickt werden; das anfangs entweichende starke Gas würde dann in den Deacon-Apparat, das später entweichende schwache Gas aber in einen Koksthurm geleitet. Dieser Vorschlag ist zwar gemacht, aber, jedenfalls wegen der Complication des Processes und der Umschaltung, praktisch meines Wissens nirgends durchgeführt worden. Dagegen scheint man auf besonderen Wegen, durch allmäliges Einlaufen der Säure in die Sulfatpfanne u. dergl., den Salzsäurestrom zu einem möglichst regelmäßigen zu machen, und soll auf diesem Wege eine viel bessere Zersetzung als früher erreichen.

Das Salzsäuregas aus dem Hargreaves-Verfahren (Bd. II, S. 231) ist viel zu sehr mit Stickstoff verdünnt, um für den Deacon-Proceß brauchbar zu sein, obwohl seine große Gleichförmigkeit ein günstiges Moment sein würde.

Das Muffelofengas konnte früher überhaupt nicht für das Deacon-Verfahren gebraucht werden, da dabei in kürzester Zeit die Contactsubstanz unwirksam wurde und die Umsetzung von HCl in Chlor zum Stillstand kam (vgl. unten). Man erkannte bald, daß dies von dem Schwefelsäuregehalt dieses Gases herkam, wußte sich aber lange Zeit nicht anders zu helfen, als daß man es wie gewöhnlich in Koksthürmen mit Wasser zu flüssiger Salzsäure condensirte, und diese nach dem Weldon-Verfahren verarbeitete. Nachdem viele frühere Versuche, auch das Muffelofengas im Deacon-Verfahren zu verwenden, fehlgeschlagen waren, wurde endlich eine befriedigende Lösung dieser Aufgabe durch das von Hasenclever ausgearbeitete und Bd. II, S. 359 beschriebene Verfahren (Deutsch. Pat. Nr. 48280) gefunden, wonach man die unreine Salzsäure mit heißer Schwefelsäure und Luft behandelt, wodurch man ein Gemenge von reinem Chlorwasserstoffgas mit der für den Proceß gerade erforderlichen Menge von Luft erhält. Dieses Gemenge verhält sich in dem „Zersetzer“ sogar viel vortheilhafter als das direct aus den Sulfatpfannen kommende, da es nicht, wie dieses, erheblichen Schwankungen in seiner Zusammensetzung ausgesetzt, sondern vielmehr immer von gleichförmiger Beschaffenheit ist, und in der That kann man bei diesem Gemenge die Zersetzung auf etwa 85 Proc. treiben, so daß es ökonomisch denkbar wäre, auch das ganze Pfannengas lieber erst zu flüssiger Säure zu condensiren

und aus dieser ebenfalls durch Schwefelsäure das HCl in immer gleich bleibendem Gemenge mit Luft auszutreiben. Ob sich das rentirt, wird eine Frage der Kosten der Wieder-Concentration der Schwefelsäure sein. Die Kosten des Hasenclever-Verfahrens belaufen sich bei billiger Kohle und Anwendung von Oberfeuer (Bd. I, S. 593) auf 16 Sh. für die Tonne Chlorkalk, was freilich nicht ganz billig, aber doch gegenüber dem sonstigen Werthe der Muffelsäure noch vortheilhaft ist.

Eine Abänderung des Apparates für das Austreiben von reiner Salzsäure aus unreiner durch Schwefelsäure zeigt das Verfahren von Péchiney (Engl. Pat. Nr. 8276, 1892), das schon Bd. II, S. 360 beschrieben worden ist.

Einen ähnlichen Zweck, wie das Verfahren von Hasenclever, verfolgt dasjenige von Solvay (Bd. II, S. 358), der mit Chlorcalciumlösung arbeitet, und dasjenige von mir und Naef (Deutsch. Pat. Nr. 52 262; Bd. II, S. 358), wobei ein heißer Luftstrom mit heißer unreiner Salzsäure im Gegenstrom zusammentrifft. Das letztere soll nach Privatnachrichten factisch in einer großen Fabrik zur Ausführung gekommen sein; wegen des Erlöschens des Patents konnte ich darüber nichts Näheres erfahren. Eine genauere Beschreibung des von uns damals vorgeschlagenen (aber nicht ausgeführten) Apparates findet sich in Fischer's Jahresber. 1890, S. 504).

Augenscheinlich in Verfolgung des von mir und Naef aufgestellten Princips beschreibt die Gesellschaft Péchiney u. Co. (Deutsch. Pat. Nr. 69 081) folgenden Apparat. Ein Thurm ist durch eine senkrechte Scheidewand in zwei ungleich große Abtheilungen getheilt. Die schwächere enthält mehrere senkrecht über einander gestellte Schalen, über welche die Salzsäure allmälig herabfließt. Sie gelangt dann von unten aus in die größere seitliche Abtheilung, die mit dem Kopfe eines wie ein Gloverthurm mit Kieselfüllung u. dergl. ausgestatteten Thurmes in Verbindung steht, in dem die Säure dann herunterfließt. Ein heißer Luftstrom geht in umgekehrter Richtung.

Eine gewisse Schattenseite haben alle diese Verfahren dadurch, daß dabei die im Muffelgase enthaltene schweflige Säure nicht entfernt wird, sondern bei dem Chlorwasserstoff bleibt und im Zersetzer in Schwefelsäure übergeht, die dann doch wieder schädlich wirkt.

Kolb vermeidet den eben erwähnten Nachtheil durch ein Verfahren, das im Princip nicht ganz neu ist (Franz. Pat. Nr. 212 542; Engl. Pat. Nr. 6500, 1891; vergl. Bull. Soc. Chim. 1892 [3], 7, 689). Er läßt das Muffelgas durch eine mit Salzklumpen, von der Art der im Hargreaves-Verfahren (Bd. II, S. 214) dargestellten, angefüllte Kammer bei der nöthigen Temperatur von etwa 450° streichen. Hier wird das HCl gar nicht verändert, aber sowohl die Schwefelsäure wie die schweflige Säure zurückgehalten und dafür mehr HCl dem Gase zugeführt, das nun in den „Zersetzer“ geht (s. u.). Auch entsteht hier schon ein wenig freien Chlors in Folge der Wirkung der porösen Salzklumpen auf das Gemenge von HCl und O, und zwar alles unter Temperaturerhöhung. Nach einiger Zeit werden die Salzklumpen entfernt, lange ehe sie vollständig in Sulfat umgewandelt sind (was praktisch undurchführbar wäre), und in einem gewöhnlichen Sulfatofen die Umwandlung in Sulfat durchgeführt. Die letzte

SO_2 wird den Gasen entzogen, indem man sie durch mit Magnesiumchlorid und Kupferchlorid getränkte Ziegelbrocken leitet, wodurch das SO_2 in $MgSO_4$ übergeht.

Die zur Zurückhaltung der Schwefelsäuren bestimmte Kammer kann man entweder als eine Abtheilung des „Zersetzers“ selbst einrichten, oder aber sie direct hinter die Muffel setzen, und durch eine besondere Feuerung erwärmen; man benutzt dann zugleich die Hitze, mit der die Gase aus der Muffel kommen. Dies hat aber den Nachtheil, daß man die Gase noch höher erhitzen, vor ihrem Eintritt in den Zersetzer behufs Verdichtung des Wassers wieder abkühlen und dann doch wieder erhitzen muß. Was also die bessere Methode ist, Aufstellung hinter den Muffeln oder beim Zersetzer, ist noch fraglich.

Simpson (Engl. Pat. Nr. 19776, 1890) meint, daß die nach seinem Patente Nr. 18835, 1890 durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Chlornatrium erhaltene Salzsäure so gut wie frei von Stickstoff sei und sich ganz besonders gut für das Deacon-Verfahren eigne.

Das Deacon'sche Verfahren besteht im Wesentlichen aus folgenden Operationen. Das aus der Sulfatpfanne kommende, schon dort mit genügend Luft gemischte Salzsäuregas wird durch Abkühlung eines großen Theiles des Wasserdampfes beraubt (wobei nicht unbedeutend HCl mit condensirt wird), dann in eisernen Röhren auf circa 400° erhitzt und nun durch einen Apparat geleitet, in dem die Wirkung: $2\,HCl + O = H_2O + 2\,Cl$ durch Contact mit Kupferchlorid, angewendet in Form von damit getränkten Thonbrocken, so weit wie möglich durchgeführt wird. Das hier austretende Gasgemenge wird durch Waschen mit Wasser von der unzersetzten Salzsäure, darauf durch Behandlung mit Schwefelsäure von Wasserdampf befreit und stellt nun ein Gemenge von etwa 5 Vol.-Proc. Chlor mit soviel Stickstoff und etwas Sauerstoff vor, das durch ein als Aspirator wirkendes Roots-Gebläse abgesogen und zur Fabrikation von Chlorkalk oder chlorsaurem Salz benutzt wird.

Der Deacon-Apparat.

Fig. 131 giebt eine allgemeine Uebersicht des Deacon-Apparates, dessen einzelne Theile sind: 1. die Kühlröhren *a* und der trockene Koksthurm *b*; 2. der Ueberhitzer *c*; 3. der Zersetzer *d*; 4. die Condensation für Salzsäure *ee* mit dem nassen Koksthurm *f*; 5. der Trockenthurm *g*. Diese Theile werden nunmehr einzeln beschrieben werden.

In der Praxis besteht eine „Einheit“ des Deacon-Apparates, mit der man wöchentlich aus 45 Tonnen Kochsalz 18 bis 20 Tonnen Chlorkalk gewinnt, und daneben sämmtliche Muffelofensäure, sowie etwa 18 Tonnen vom Deacon-Apparate wiedergewonnene Salzsäure erhält, allerdings größtentheils im verdünnten Zustande, aus folgenden Apparaten:

1. Einer Sulfatpfanne, die 68 bis 70 Proc. des aus dem Salze entwickelten HCl liefert, während der aus der Muffel entwickelte Rest des HCl in einem gewöhnlichen Condensationsthurme etc. zu flüssiger Salzsäure verdichtet und entweder nach dem Weldon-Verfahren auf Chlor verarbeitet oder nach dem

Hasenclever-Verfahren (oben S. 338) auf reines HCl behandelt wird, das sich für den Deacon-Proceß ganz vorzüglich eignet.

Theoretisch wäre es besser, zwei Pfannen zu combiniren und das Gas abwechselnd in den übrigen Theil des Apparates streichen zu lassen (S. 338); in der Praxis ist dies meines Wissens nirgends durchgeführt worden.

Die zur Hervorbringung der Reaction nöthige Menge von Luft wird schon in der Sulfatpfanne dem Salzsäuregase beigemengt, indem man den Gang des am Ende des ganzen Apparates (hinter den Chlorkalkkammern) wirkenden Exhaustors so regulirt, daß durch die Fugen der Arbeitsthür die richtige Menge Luft in die Pfanne eingesogen wird. Man controlirt dies von Zeit zu Zeit, indem man eine Probe des aus der Pfanne entweichenden Gases durch einen Aspirator absaugt und durch mit Lackmus oder einem anderen Indicator gefärbte Normalnatronlösung scheiden läßt, bis die Farbe umschlägt. Das Verhältniß des Luftrückstandes zu der auf diesem Wege angezeigten Menge von Salzsäure soll ein nahezu constantes sein, und zwar gleiche Volumen Luft und HCl-Gas. Im weiteren Fortgange wächst jedoch das Volumen der Luft durch Einsaugen an den unzähligen Fugen sehr bedeutend, wie wir sehen werden. Dies bewirkt bis zu einem gewissen Grade um so bessere Umsetzung, aber liefert verdünnteres Chlorgas.

2. Nun folgt ein Kühlapparat, bestehend aus einem langen Röhrenstrange, am besten (obwohl nicht immer) verbunden mit einem kleinen trockenen Koksthurme, um die Gase durch die Luftkühlung möglichst vom Wasser zu befreien, das natürlich eine gewisse Menge Salzsäure mitnimmt, die je nach der Stärke der in der Pfanne angewendeten Schwefelsäure und dem Wassergehalte des Kochsalzes 10 bis sogar 20 Proc. der Pfannensäure ausmachen kann (bei Deacon selbst 16 Proc.).

Der Röhrenstrang erreicht zuweilen eine Länge von 100 m. Gläserne Kühlröhren (Bd. II, S. 278) haben sich hierzu als ungemein wirksam bewährt. Auf die Röhren folgt am besten ein kleiner mit Koks gefüllter, aber nicht berieselter Thurm, in dem die noch vorhandenen Nebel von Säure mechanisch zurückgehalten werden.

Die Stärke der in diesem Kühlapparat condensirten Säure geht meist nicht über 1,13 bis 1,14 (17 bis 18° B.) und kann bei nassem Salze auch noch darunter bleiben. Sie wird meist in Weldon-Apparaten verbraucht.

Da die Trocknung des Gases auf diesem Wege lange nicht vollständig und es besser ist, die Gase möglichst trocken in den Zersetzer einzuführen, schlagen Deacon und Hurter (Engl. Pat. Nr. 2104, 1888) vor, nach den Kühlapparaten noch einen mit concentrirter Schwefelsäure berieselten Trockenthurm anzubringen.

Dieselben patentiren auch (Engl. Pat. Nr. 15063, 1888) eine andere Art, trockenes HCl-Gas für den Deacon-Proceß zu bekommen, nämlich Kochsalz zu Schwefelsäure zu setzen und Luft mittelst einer unter die flüssige Masse reichenden, mit einer Brause endigenden Röhre einzublasen. Dadurch wird die Luft getrocknet, und das Umrühren des Bisulfats durch den Luftstrom trägt zur besseren Zersetzung des Salzes bei.

Es scheint festzustehen, daß die Umsetzung im „Zersetzer“ um so besser vor sich geht, je trockener die Gase einströmen, was man auch aus theoretischen Gründen leicht verstehen kann.

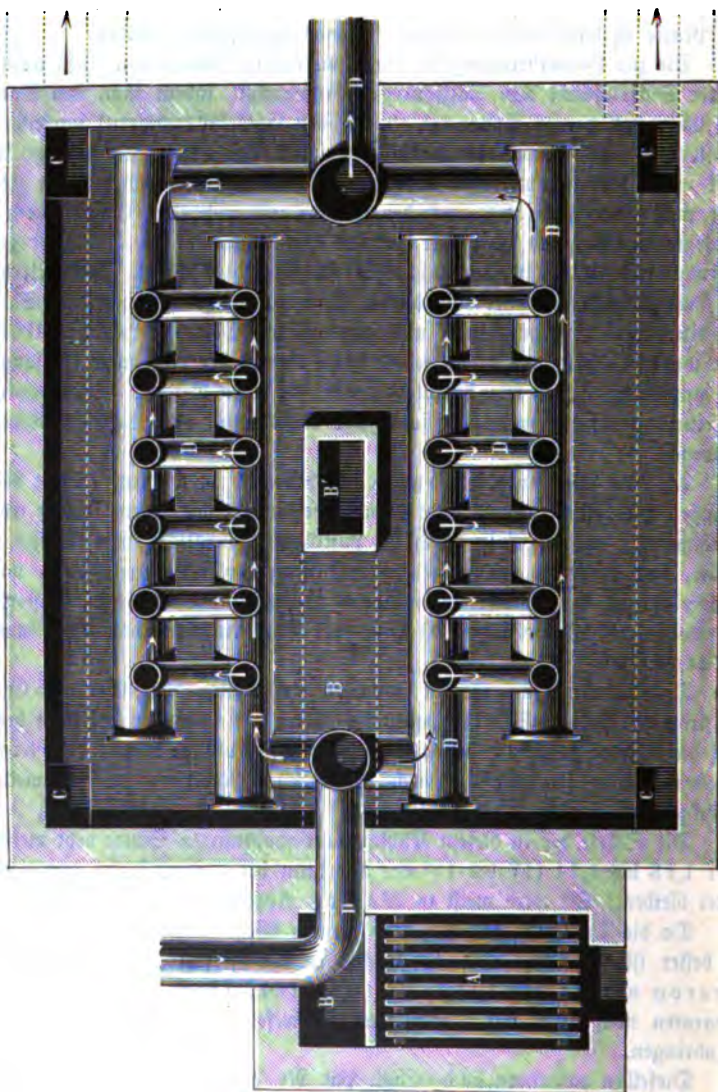


Fig. 132.

3. Die Gase gehen jetzt in den *Erhitzer*. Dieser besteht aus einem quadratischen Ofen von 4,88 m Seite, enthaltend 24 Röhren von 0,305 m Durchmesser und 2,745 m Höhe, welche senkrecht gestellt und so mit einander verbunden sind, daß die Gase mit möglichst wenig Widerstand durchstreichen. Die Röhren bilden

zwei Gruppen von je 12 Stück, wie es die Skizze Fig. 132 im Grundriß zeigt, aus der man ersieht, daß der Apparat durchaus eine Nachbildung der für Hohöfen

Fig. 133.

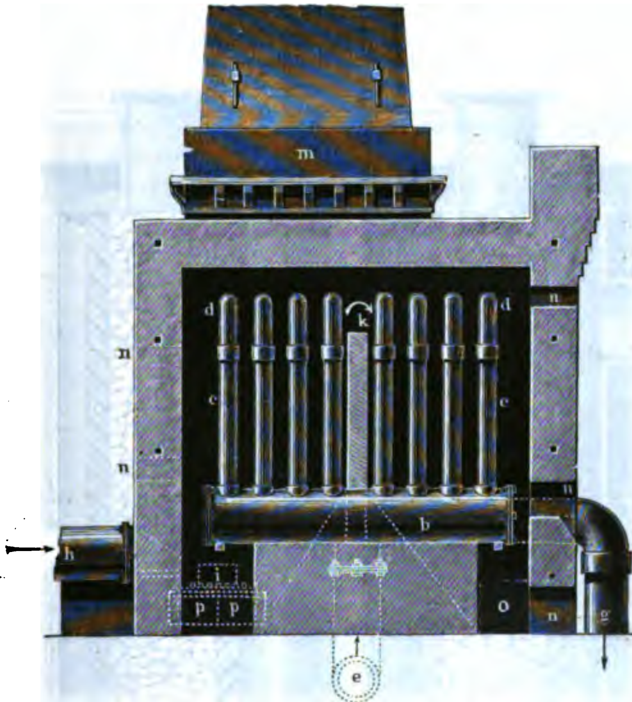
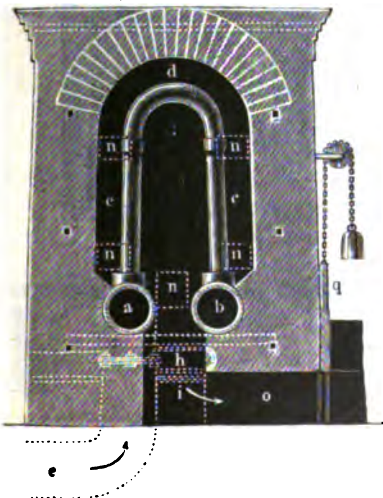


Fig. 134.

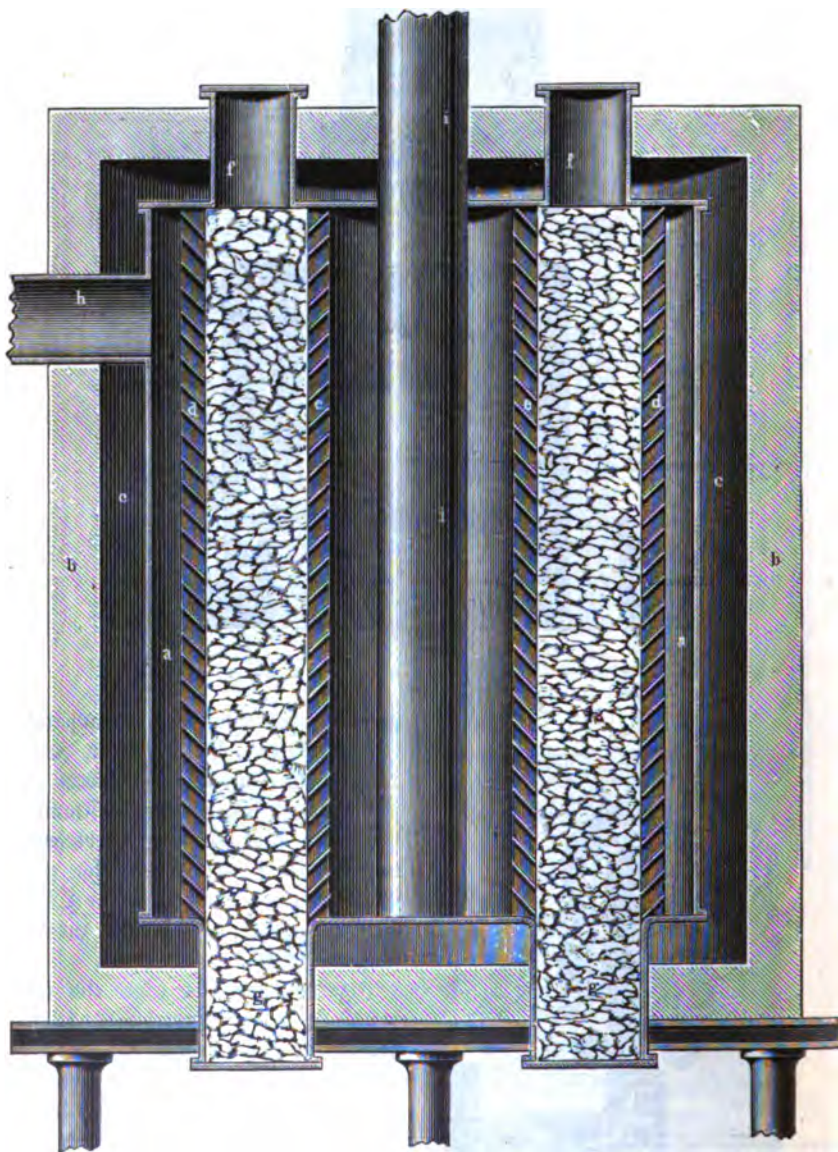


gebräuchlichen Winderhitzungsapparate („Hosenröhren") ist. *A* ist die Feuerung, *BB* Feuerzug, *B'* Kamin inwendig im Ofen, welcher die Flamme bis 0,3 m über die Bogenverbindung der Röhren führt; *CC* Füchse zum Entweichen der Flamme, in der Ofensohle ausgespart; *DD* Röhren zur Leitung des Gases.

Fig. 133 und 134 zeigen eine einfachere Form des Winderhitzers; selbstverständlich können auch alle anderen Formen dieses in der Eisenindustrie so bekannten Apparates gebraucht werden. In allen Fällen werden die Feuergase noch um den „Zersetzer" herumgeführt, der keine eigene Feuerung besitzt.

Statt der eisernen Ueberhitzungsapparate soll man nach dem englischen Patente Nr. 22 320, 1891 der Gesellschaft Péchiney die aus der Eisenindustrie

Fig. 135.



allbekannten steinernen Winderhitzungsapparate von Cowper oder Whitwell anwenden, wobei man eine höhere Temperatur erreichen, geringere Abnutzung

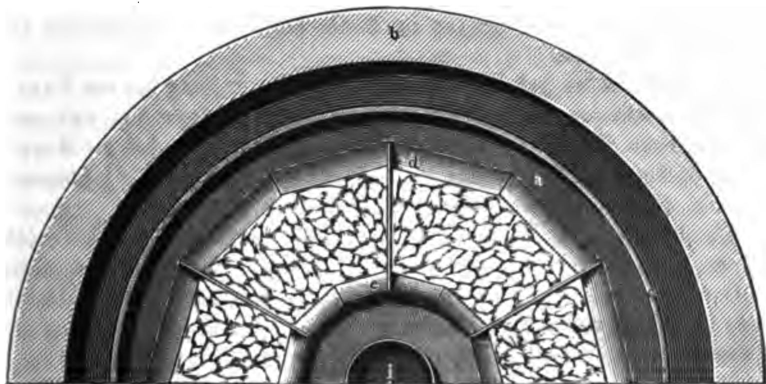
des Apparates erleiden und auch billigere Reactionsmasse, wie die von de Wylde und Reychler (Cap. 23) anwenden kann.

Die in den Ueberhitzern zu erreichende Temperatur wird meist auf 400° angegeben; dies ist aber zu niedrig; 470 bis 475° kommt der Wahrheit näher.

4. Der Zersetzungsapparat (Decomposer). Die diesem wichtigsten Theile des ganzen Apparates von Deacon ursprünglich gegebene Form, wie sie in der ersten Auflage dieses Werkes, Bd. II, S. 846 ff., beschrieben und abgebildet ist, war constructiv ganz verfehlt, was nicht zum mindesten an dem anfänglichen Mißerfolge des Verfahrens die Schuld trägt. Die neuere Form des Zersetzers ist folgende, wie sie durch Fig. 135 und 136 verdeutlicht wird.

Ein großer senkrechter, gußeiserner Cylinder *a*, 3,7 bis 4,6 m im Durchmesser und etwa ebenso hoch, ist mit einem Mauermantel *b* umgeben, zwischen welchem und der Cylinderwand Feuerzüge *c* ausgespart sind, um die von dem Ueberhitzer (S. 342) abgehenden heißen Gase hier circuliren zu lassen. Im Innern des Cylinders befindet sich ein doppeltes Acht- oder Zwölfeck, gebildet

Fig. 136.



aus jalousieartig gestellten Eisenplatten *d* und *e*, welche einen lichten, annähernd ringförmigen Raum von etwa 0,9 m Breite lassen, der zur Aufnahme der Contactsubstanz (s. u.) bestimmt ist. Dieser Raum ist durch senkrechte, radiale, undurchbrochene Eisenwände in sechs von einander vollständig getrennte Abtheilungen zerlegt, von denen jede mit einer Füllöffnung *f* und einer Entleerungsöffnung *g* versehen ist. Die aus dem Erhitzer kommenden Gase treten durch das Rohr *h* an dem Umfange des Zersetzers ein und durch das im Centrum befindliche Rohr *i* wieder aus. Um von *h* nach *i* zu gelangen, müssen sie durch die Jalousien *d* und *e* und die zwischen denselben befindliche Contactmasse streichen und werden hier, wenn auch nicht vollständig, nach der Gleichung



$$2\,HCl + O = H_2O + 2\,Cl$$

zerlegt. Aus *i* entweicht also ein Gemenge von Chlor, Chlorwasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff und gelangt in die Kühlvorrichtung (s. u.).

Jede der sechs Abtheilungen enthält sechs Tonnen, der ganze Zersetzer also 36 Tonnen Ziegelbrocken. Alle 14 Tage wird eine der Abtheilungen entleert, so daß der ganze Inhalt desselben alle 12 Wochen ausgewechselt wird.

Brock, Driffield und Wright (Engl. Pat. Nr. 11966, 11967 und 11968, 1894) beschreiben verschiedene Abänderungen in der Construction des Zersetzers.

Die Temperatur im Zersetzer muß durch ein Pyrometer gemessen werden, von denen man ja neuerdings für Temperaturen der hier gewünschten Höhe (450°) ganz zweckmäßige Formen besitzt; selbst Quecksilberthermometer mit Stickstofffüllung können dafür benutzt werden, ebenso die mit einer Legirung von Kalium und Natrium gefüllten Thermometer. Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 634) empfiehlt ein von Heisch und Folkard construirtes Luftpyrometer, dessen große Zerbrechlichkeit er übrigens anerkennt, und betont, daß man genaue Angaben nur durch die (im „Taschenbuch für Sodafabrikation", 2. Aufl., S. 108 beschriebene) calorimetrische Methode erhalte, die aber für den täglichen Gebrauch viel zu umständlich ist. Heute besitzt man aber verschiedene, durchaus zuverlässige Pyrometer, von denen dasjenige von Le Châtelier, in der ihm von Heräus, Keiser und Schmidt in Berlin gegebenen Form wohl die erste Stelle einnehmen dürfte.

Die früher in den Fabriken angewendeten Pyrometer (auch das von Deacon selbst dafür construirte Metallpyrometer) waren sehr unzuverlässig und wenig constant in ihren Anzeigen. Mit hieraus mag es sich erklären, daß die Angaben über die zweckmäßigste Temperatur im Zersetzer von 370 bis 450° schwanken. Es scheint, als ob die letztere Zahl der Wirklichkeit näher komme.

Die Regulirung der Temperatur im Zersetzer geschieht größtentheils (oder ganz) durch die Feuerung des Ueberhitzers. Uebrigens können bei der großen Thonmasse des Zersetzers Temperaturschwankungen doch nur sehr allmälig eintreten, so daß der Apparat größtentheils selbstregulirend ist. Vermittelst passender Schieber kann man die Regulirung vervollständigen.

Remmert (Deutsch. Pat. Nr. 59556) will die Reactionswärme im Deacon-Zersetzer dadurch besser ausnutzen, daß er die Richtung des Gasstroms umkehrt, sobald am Ende des Apparates die Füllmasse die höchste Temperatur erreicht hat. Die Reaction verläuft dann gleichmäßiger und es wird an Brennstoff gespart. Man muß zu diesem Zwecke die Rohrleitung für die Einmündung des erhitzten Gases derartig anlegen, daß sie entweder oben oder unten eintreten, und ebenso auch unten oder oben austreten können.

Die Contactmasse bestand früher aus porösen Thonkugeln, wie sie von Knaben zum „Marmelspiel" (englisch: marbles) benutzt werden, die mit einem Kupfersalz getränkt waren. Bei der großen Menge derselben kam dieses Material, das, wie wir sehen werden, ziemlich oft erneuert werden muß, doch recht theuer. Nach einem englischen Patente von Deacon (Nr. 1632, 1875) sollte man die Thonkugeln durch stückige Kiesabbrände ersetzen, was sich aber nicht bewährt zu haben scheint. Jedenfalls ist man schon längst darauf gekommen, einfach Ziegelsteinbrocken von ungleichmäßiger Form anzuwenden. Wo solche nicht in genügender Menge zu haben sind, wird Thon in Klumpen gebrannt,

mittelst eines Carr'schen Desintegrators u. dergl. gröblich zerkleinert und der Staub davon abgesiebt; diese Thonbrocken werden dann mit dem Kupfersalz imprägnirt.

Zum Tränken der Thonbrocken wurde anfangs Kupfervitriol angewendet, der sich durch den Chlorwasserstoff und das Chlor bald in Chlorid umwandeln sollte. Dies stellte sich aber nicht als zweckmäßig heraus. Deacon patentirte 1873 (Nr. 505) die Anwendung eines Doppelsalzes von Natriumsulfat und Kupfersulfat, 1875 (Nr. 1909) Zusatz von Magnesiumsulfat, in demselben Jahre (Nr. 906) die Anwendung von Kupferchlorid, oder eines Gemisches von Chlornatrium und Kupfersulfat, wobei die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur und regelmäßiger, auch mit weniger Verflüchtigung von Kupfer als bei Verwendung des Kupfersulfats vor sich gehen sollte. In der That wird auch jetzt überall Kupferchlorid als Contactsubstanz angewendet und wird erhalten durch Auflösen von Kupferasche in Salzsäure; man kann dabei die Temperatur im Zersetzer um 80° niedriger als bei Kupfersulfat halten (vergl. jedoch unten das Patent von Gaskell und Carey von 1893).

Um den Verlust an „katalytischer Kraft" durch Verflüchtigung des Kupfersalzes oder Einziehen desselben in das Innere der Thonmasse zu hindern, soll man nach einem anderen Vorschlage von Deacon hin und wieder den Zersetzungsapparat auf 105° abkühlen und Wasserdampf einströmen lassen, der das Kupfersalz auflöst und gleichmäßiger über die Thonbrocken vertheilt. Dieser Vorschlag hat sich nicht als brauchbar erwiesen, ebenso wenig der als Nr. 1927, 1876 von Deacon patentirte, nämlich die Absorption der aus dem Zersetzer noch unverändert austretenden Salzsäure durch Eisensesquioxyd, mit Kupfersulfatlösung getränkt und in aufrechten Cylindern geschichtet. Nach erfolgter Absorption läßt man auf die erforderliche Temperatur erhitzte Luft, oder ein Gemenge von Luft und Salzsäuregas über die Masse streichen, welche dann als Zersetzungsmittel der Salzsäure wirkt.

Blattner und Keßner fanden (Chem.-Ztg. 1893, S. 466), daß ein Gemenge von 4 bis 7 Vol. Luft auf 1 Vol. HCl, auf 520 bis 530° erhitzt und über kupferhaltige Kiesabbrände (mit 1 bis 2,7 Proc. Cu) geleitet, eine Chlorbildung von 50 bis 60 Proc. des HCl ergab. Von der Salzsäure wurde in der Zersetzungsmasse nur so viel zurückgehalten, als dem Kupfer entsprach, welches dadurch zum größten Theile in wasserlöslichen Zustand überging. Pro Kilogramm Pyritabbrände konnte man (im Kleinen) in 24 Stunden 200 bis 250 g Chlor erhalten (im Deacon-Proceß im Großen 70 g). Das Verfahren ist nicht mit einem gewöhnlichen Deacon-Apparate auszuführen, da die Abbrände zu ungleiches Korn und zu großes specifisches Gewicht haben, und eignet sich nach der eigenen Ansicht der Erfinder wesentlich nur für den Fall, wo die Kupferextraction aus den Abbränden damit verbunden werden kann.

Die Menge des von den Thonbrocken aufgenommenen Kupfers schwankt zwischen 0,7 und 1,2 Proc., als metallisches Cu berechnet; meist beträgt sie im frischen Zustande etwa 0,75 Proc., während die verbrauchte Masse nur noch 0,2 bis 0,3 Proc. Cu enthält.

Was man auch für eine Contactmasse anwenden möge, so steht es fest, daß keine derselben continuirlich oder auch nur sehr lange Zeit functionirt; der an-

fängliche Mißerfolg des Deacon-Verfahrens ist zum großen Theile von der ungenügenden Würdigung dieses Umstandes herzuschreiben.

Die mit Kupfervitriol imprägnirten Thonkugeln wollten nirgends continuirlich als Contactsubstanz fungiren; nach verhältnißmäßig kurzer Zeit nahm die Zersetzung der Salzsäure, also die Production von Chlor, regelmäßig ab und hörte schließlich ganz auf; manchmal trat dies schon nach ganz kurzer Zeit, fast immer nach höchstens vier Monaten, nur ganz selten nach neun oder zehn Monaten ein. Man schrieb dies bald einer Verflüchtigung von Kupfersalz als Kupferchlorid, bald einer Incrustation durch Eisenchlorid, Sulfat, Ruß, Flugstaub 2c. zu. Man konnte sich aber jedenfalls nicht anders helfen, als daß man den Apparat außer Betrieb stellte, den Zersetzer entleerte und die Thonkugeln von Neuem mit Kupfervitriol tränkte, was jedesmal mehrere Hundert Pfund Sterling, und keinesfalls unter 20 Mk. auf die Tonne des producirten Chlorkalks kostete und längere Zeit dauerte. Dazu kam die unerträgliche Einstellung aller anderen, im Zusammenhange mit dem Verfahren stehenden Operationen; die Salzsäure mußte während dieser, jährlich 8 bis 14 Wochen dauernden Stillstände fortlaufen gelassen werden, oder wenn man allenfalls andere Verwendung für sie hatte, so liefen doch Zinsen, Patentgebühr u. dergl. fort, von Unannehmlichkeiten durch Nichteinhalten von Lieferungen gar nicht zu reden. Das Schlimmste aber war, daß der Apparat nach dem Wiederimprägniren der Thonkugeln ausnahmslos nicht mehr so gut arbeitete wie vorher, ja in manchen Fällen wollte er überhaupt gar nicht mehr fungiren, und die ganze Fabrik stand still.

Die Ursache, warum die Contactsubstanz im Deacon-Zersetzer nach und nach ihre Wirksamkeit verliert, ist hauptsächlich durch Untersuchungen von Hasenclever aufgeklärt worden. Er zeigte (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876, S. 1070), daß die Zersetzung nach einiger Zeit aufhört, auch ohne daß ein erheblicher Kupferverlust in den Thonkugeln nachzuweisen wäre. In der Fabrik Rhenania betrug die Zersetzung des in den Gasen enthaltenen Chlorwasserstoffs wochenlang 60 Proc., sank aber dann in drei Tagen auf 2 Proc. herab. Hasenclever fand nun, daß die Thonkugeln auf 1,2 Proc. Kupfer 8 Proc. SO_3 enthielten, statt 1,5, wie es dem $CuSO_4$ entspricht. Er schreibt daher dem Schwefelsäuregehalt der Salzsäure eine schädliche Einwirkung auf den Deacon'schen Zersetzungsapparat zu; die Thonkugeln halten die Schwefelsäure zurück, und wenn sie alle mit ihr gesättigt sind, so hört die Zersetzung auf. Der Grund davon kann sein, daß die Thonkugeln mechanisch mit einer Schicht von schwefelsauren Salzen überlagert werden; oder aber der, daß die Schwefelsäure im Contact mit glühenden Sulfaten sich in Sauerstoff und schweflige Säure zersetzt, durch deren Auftreten aus Chlor und Wasserdampf wieder Wasser und Salzsäure entsteht.

Hasenclever bemerkt, daß die in verschiedenen Fabriken von anderthalb bis zehn Monaten variirende Dauer der Wirksamkeit des Zersetzungsmaterials von dem Gehalt des salzsauren Gases an Schwefelsäure abzuhängen scheint. Das Pfannengas enthält nur 1,5 SO_3 auf 100 Gew.-Thle. HCl, das Ofengas dagegen 7,5 SO_3; in der That arbeitete eine Fabrik, welche nur Pfannengase benutzte, aber sie noch vorher vermittelst Durchstreichens durch einen Steintrog

eines großen Theils ihrer Schwefelsäure beraubte, zehn Monate; andere, welche auch nur Pfannengase benutzen, fünf bis sechs Monate; die Rhenania, wo man auch das Ofengas benutzte, nur anderthalb Monate. Als Consequenz seiner Anschauung suchte Hasenclever (durch Wirth) am 12. Dec. 1874 (Nr. 4291) ein englisches Patent darauf nach, das Gasgemenge durch Kalk, Thonerde, Kochsalz u. dergl. von Schwefelsäure zu befreien, ehe es in den Zersetzungsapparat eingeht, ging jedoch nicht über den „vorläufigen Schutz" hinaus; ein weiteres Patentgesuch vom 9. Juni 1875 (Nr. 2109) für Entfernung der Schwefelsäure durch Auswaschen derselben aus dem Gase oder theilweise Condensation desselben kam wohl deshalb ebenfalls nicht über den vorläufigen Schutz hinaus, weil Deacon wenige Tage vorher (am 1. Juni 1875, Nr. 2003) dasselbe patentirt hatte.

Nach Jurisch (Polyt. Journ. **221**, 356; Wagner's Jahresber. 1876, S. 383) habe es sich in England allgemein herausgestellt, daß man für 120 Tonnen Thonkugeln mit etwa 1 Proc. Kupfer 600 Tonnen Chlorkalk produciren könne. Man findet in den unwirksam gewordenen Thonkugeln auf 0,92 $CuSO_4$: 5,86 Fe_2Cl_6, 75,30 $Fe_2(SO_4)_3$ rc. Der sich zwischen ihnen ansammelnde Staub enthielt 71,70 $Fe_2(SO_4)_3$, 13,64 Fe_2O_3 rc. Die sich in den ersten Kühlgefäßen condensirende Salzsäure enthielt im Liter 329,3 g HCl und 20,78 g fremde Bestandtheile, darunter 9,376 H_2SO_4, 0,368 $CuCl_2$ rc. Von dem Kupfer gehen in dieser Periode nur 15, höchstens 25 Proc. durch Verflüchtigung verloren: die Ursache der eintretenden Unwirksamkeit muß also noch wo anders liegen, und Jurisch sucht diese wesentlich in einer Umhüllung des Kupfersalzes durch Verunreinigungen, theils aus der bei der Sulfatbildung angewendeten Schwefelsäure, theils aus den Thonkugeln selbst stammend. Am gefährlichsten seien die Sulfate von Eisenoxyd und Thonerde, nächstdem Eisenchlorid und arsensaure Salze. Man solle daher die Schwefelsäure von Arsen befreien und die Bildung der Sulfate von Eisenoxyd und Thonerde verhindern, welche 80 Proc. der verhüllenden Masse ausmachen. Die dafür verwendete Schwefelsäure stammt theils davon, daß man bei der Tränkung gewöhnlich freie Schwefelsäure zusetzte; theils von Verdampfung bei der Sulfatdarstellung. Das Ofengas solle man jedenfalls nie verwenden, weil es zu viel Schwefelsäure und flüchtige Verunreinigungen enthält; von dem Pfannengase auch nur den ersten Theil, welcher auf 100 g HCl 0,251 bis 1,079 SO_3 enthält, während später, während des Steifwerdens der Beschickung in der Schale, die SO_3 auf 8,723 steigt. Am besten sei es also, mit zwei Schalen zu arbeiten, deren Gas abwechselnd in den Apparat geht, so lange es noch frisch und die Beschickung noch dünnflüssig ist (vgl. S. 338 u. 340). Um die Wirksamkeit der Thonkugeln beim Wiedertränken zu erhöhen, solle man sie zerbrechen oder statt dessen mehrere Monate in Haufen den Atmosphärilien aussetzen. Im gasförmigen Zustande ist die Schwefelsäure am schädlichsten; so lange sie nicht in diesem verharrt, sondern durch Basen in den Thonkugeln (Thonerde, Eisenoxyd) zurückgehalten wird, sei sie weniger schädlich; aber wenn die Basen gesättigt sind, hört die Zersetzung auf. Uebrigens geht der größte Theil der Schwefelsäure doch ohnehin unzersetzt durch, wie sich aus dem großen Gehalt der hinter dem Zersetzer condensirten Salzsäure an Schwefelsäure ergiebt. Es sei daher eine

Lebensfrage für den Deacon-Proceß, entweder die Schwefelsäure aus dem Gasstrom fortzuschaffen, oder eine sehr große Menge Basen als Träger der wirksamen Substanz zu benutzen, z. B. Eisenoxyd aus geröstetem Pyrit [letzteres hatte Deacon schon 1875 patentirt, vergl. S. 346, aber ohne praktischen Erfolg].

Während Hasenclever (s. oben) die Entfernung der Schwefelsäure durch Kochsalz ꝛc. vorgeschlagen habe, habe man nach Jurisch in England versucht, dies durch partielle Condensation zu thun, aber ohne Erfolg, da dabei zu viel Salzsäure mit condensirt wird. Directe (im Einzelnen mitgetheilte) Versuche im Laboratorium ergaben in der That, daß bei Einführung von dampfförmiger Schwefelsäure die Zersetzung plötzlich von 39,72 auf 13,72 Proc. sank. Eine umhüllende Wirkung von Sulfaten konnte hier noch nicht eintreten, und es muß also der Schwefelsäure in Dampfform selbst eine chemische Wirkung zukommen, welche die Chlorbildung aus Salzsäure beeinträchtigt oder ganz verhindert. Freilich nimmt Jurisch später (Polyt. Journ. 222, 366) diesen Schluß, nach Besprechung mit Hurter, wodurch ihm die Unrichtigkeit seiner Versuchsbedingungen klar werden, factisch völlig zurück. Nach Hurter wirke Schwefelsäure lange nicht so schädlich, als oben angegeben, sondern nur ähnlich wie Arsen und Antimon durch Verwandlung des Kupfers in unveränderliche Verbindungen. Die Zersetzung halte gleichen Schritt mit der Verflüchtigung des Kupferchlorids.

Gegen Jurisch reclamirt nun Hasenclever (Polyt. Journ. 222, 256), daß er schon vor Jurisch die schädliche Wirkung der Schwefelsäure erkannt habe; daß er überall, im Gegensatz zu Jurisch, die unzersetzt entweichende Salzsäure frei von Schwefelsäure gefunden habe, und daß die von Jurisch angeführten Maßregeln einiger englischen Fabrikanten, die Schwefelsäure durch partielle Condensation zu entfernen, nur aus reinem Zufall herstammten, ohne daß man die Schädlichkeit der Schwefelsäure erkannt habe.

In einer Erwiderung hierauf (Polyt. Journ. 222, 567) giebt Jurisch die Priorität Hasenclever's in Bezug auf die schädliche Wirkung der Schwefelsäure zu, bestreitet aber, daß die unzersetzt entweichende Salzsäure frei von Schwefelsäure sei, außer auf kurze Zeit im Anfange einer Periode; auch führt er mehrere Beispiele an, wo englische Fabrikanten theilweise Condensation der Salzsäure, und damit indirect Reinigung von Schwefelsäure eingeführt haben [diese datiren aber meistens nicht nur nach Hasenclever's Patent, sondern auch nach einem Besuche desselben in England, wo er den betreffenden Fabrikanten den Gegenstand seines Patents mittheilte!]. Man vergleiche ferner die schon oben erwähnte Untersuchung von Hensgen (S. 334).

Nach Lequin (Amtlicher französischer Ausstellungsbericht, Paris, 1891, S. 83) hat die Deacon'sche Fabrik seit einiger Zeit einen Apparat unter dem Namen „Reiniger“ vor dem Zersetzer eingeschaltet, in welchem die Gase durch eine horizontale Schicht von mit Kupfersalz getränkten Ziegelbrocken streichen, und hier die Schwefelsäure abgeben, ehe sie in den Zersetzer gelangen, der nun viel länger ohne Wechsel aushält, während natürlich die Masse in dem „Reiniger“, wo etwa ein Fünftel des Chlors gemacht wird, um so öfter erneuert werden muß.

Das oben erwähnte Verfahren von Kolb (S. 339) hat einen ganz ähnlichen Zweck; hierbei dient Kochsalz zur Zurückhaltung der SO_2 und SO_3.

Der schädliche Einfluß der Beimengung von Schwefelsäure oder arseniger Säure zu dem salzsauren Gase soll nach dem englischen Patent von Gaskell und Carey (Nr. 25 024, 1893) aufgehoben werden, wenn man der Contactsubstanz Körper zusetzt, welche zu jenen Verunreinungen mehr Verwandtschaft als das Kupfer haben, nämlich Chlorcalcium oder Chlormagnesium (vgl. schon Deacon's Patente von 1873 und 1875, S. 347). Man muß dann dem Thon, ehe man ihn brennt, bis 7 Proc. einer basischen Substanz, wie Aetzkalk, kohlensauren Kalk, Magnesia oder Kalkschlamm von der kaustischen Soda oder dem Chance-Verfahren zusetzen.

Das gründlichste Mittel gegen den durch die Schwefelsäure angerichteten Schaden ist natürlich deren Beseitigung aus der Salzsäure nach den S. 338 und 339 angeführten Verfahren. Dann bleibt immer noch arsenige Säure darin zurück. Da aber jedenfalls auch eine allmälige Verflüchtigung des Kupfers eintritt, so bleibt in allen Fällen nichts übrig, als auf eine unbegrenzt lange Benutzung der Contactsubstanz zu verzichten, und vielmehr die mit Kupfersalz imprägnirten Thonbrocken in bestimmten Zwischenräumen zu erneuern. Einen hierfür bestimmten Entleerungsapparat patentirte Deacon als Nr. 332, 1875, der continuirlich wirken sollte, aber nicht in der Praxis angewendet wird. Die Form, welche man dafür schließlich gefunden hat, ergiebt sich aus der oben (S. 344) gegebenen Construction des Zersetzers, dessen polygoner Raum in sechs von einander durch Scheidewände getrennte Abtheilungen zerfällt, jede mit einem oberen und unteren Halse mit Mannlochverschluß versehen. Man kann ohne Unterbrechung der Arbeit irgend eine dieser Abtheilungen von unten entleeren und von oben wieder mit frischem Material beschicken, was etwa alle 14 Tage geschieht, wobei natürlich eine dieser Abtheilungen nach der anderen an die Reihe kommt, und die ganze Masse alle zwölf Wochen erneuert ist (S. 346). Die Abtheilungen werden immer ganz entleert; theilweises Entleeren und Nachfüllen von oben hat sich nicht bewährt.

Die regelmäßige Erneuerung der Contactsubstanz verbraucht nach längerer Erfahrung auf 1000 kg 35 proc. Chlorkalk etwa 200 kg Thonbrocken, und je nach deren Kupfergehalt 1,5 bis 2 kg Kupfer.

Alle Versuche, die gebrauchten Thonbrocken durch Wiederimprägnirung von Neuem brauchbar zu machen, oder aber aus denselben das darin noch enthaltene Kupfer (etwa 0,2 bis 0,3 Proc.) wieder zu gewinnen, sind fehlgeschlagen; sie werden einfach fortgeworfen. Doch soll es nach dem Engl. Pat. Nr. 21 412, 1893, von Wylde und Williams gelingen, sie wieder zu benutzen, wenn man sie mit 5 proc. Salzsäure auswäscht; nach dem Trocknen sind die Ziegelbrocken wieder brauchbar, und das Kupfer kann aus der obigen Lösung durch Eisen niedergeschlagen werden. [Sollte man dies früher nie versucht haben?]

Hargreaves, Robinson und Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 5673, 1886) glauben die Zersetzung sehr befördern zu können, dadurch, daß sie das Salzsäuregas in der Hitze mit ein wenig Kupferchloriddampf mengen. Das aus dem Zersetzer etwa dampfförmig fortgehende Kupferchlorid wird in dem Wasch-

thurm mit condensirt, und wird bei der Verwendung der Waschthurmsäure zur Chlorentwickelung nach der unten zu beschreibenden Methode immer wieder zurückerhalten [?], wobei man das so erzeugte starke Chlorgas mit in die zur Absorption des Deacon-Chlors bestimmten Kammern führt. Dieses starke Chlorgas soll erhalten werden, indem man etwas von dem schwachen Chlorgas in Kalkmilch leitet und die so entstehende Lösung von Calciumhypochloritlösung mit der im Waschthurm erhaltenen schwachen Säure zersetzt. [Dieses Verfahren dürfte viel zu umständlich und theuer sein.]

Untersuchung der Gase. Das aus dem Zersetzer austretende Gasgemenge wird in folgender Weise auf seinen Gehalt an HCl und Cl untersucht.

Man saugt fünf Liter des aus dem Zersetzer kommenden Gases ab, wobei der Apparat so dicht wie möglich an den Zersetzer herangebracht wird, und absorbirt HCl und Cl in 250 ccm Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,075, welche auf zwei bis drei Flaschen vertheilt ist. Die Zeit der Absaugung sollte mit der zur Durchsetzung einer Beschickung in der Sulfatpfanne erforderlichen stimmen. Man vereinigt den Inhalt aller Flaschen und verdünnt auf 500 ccm.

1. Hiervon pipettirt man 100 ccm in einen mit Bunsen-Ventil versehenen Kolben, setzt eine mit Chamäleon verglichene saure Ferrosulfatlösung hinzu und bringt zum Kochen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titrirt mit Halbnormal-Chamäleon, wovon man y ccm braucht. x heiße die für die 25 ccm der Eisenlösung erforderliche Menge Chamäleon.

2. Zu 10 ccm der obigen alkalischen Lösung setzt man ein wenig Lösung von SO_2 und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Geruch nach SO_2 deutlich hervortreten soll. Man erhitzt zum Kochen, läßt abkühlen, zerstört nöthigenfalls noch vorhandenes SO_2 durch einige Tropfen Chamäleon, neutralisirt mit reiner Soda, verdünnt mit Wasser, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung auf Roth, wozu man z ccm brauche. Dann zeigt der Ausdruck $\frac{50\,x - y}{z}$ die procentische Zersetzung der Salzsäure und

$$\frac{42{,}5 + \frac{x - y}{8}}{z}$$

die Zahl der Volume Luft auf 1 Volum HCl. Wenn statt fünf Liter Gas ein anderes Volum n abgesaugt worden ist, so verändert sich die Constante 42,5 in: $\frac{1{,}55\,n}{50 \times 0{,}00365}$, wobei angenommen ist, daß im Uebrigen genau wie oben verfahren wird, und daß ein Liter HCl bei 50° C. und 760 mm 1,55 g wiegt.

Younger (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 88 und 1890, p. 159) wirft dieser in den Deacon'schen Werken selbst üblichen Methode vor, daß die Absorption der Gase in Natronlauge zu einem principiellen Fehler führe [der kaum groß sein wird!] und schlägt statt dessen vor, das Gasgemisch durch eine wässerige Lösung von arseniger Säure zu saugen, der als Indicator einige Tropfen Indigotinctur zugesetzt sind. Man saugt das Gas an, bis die Entfärbung gerade eingetreten ist, und mißt das aus dem Aspirator ausgeflossene Wasser (ganz wie

bei der Untersuchung der Schwefelofenröstgase auf SO_2, Bd. I, S. 296). Man kann also leicht die Menge des Chlors pro Volumeinheit des Gases berechnen, und findet außerdem diejenige des Chlorwasserstoffs, indem man dieselbe Flüssigkeit mit Silbernitrat titrirt, und von dem Gesammt-HCl die dem freien Chlor entsprechende Menge abzieht. [Younger erwähnt hier nicht, wie man mit Silberlösung titriren soll. Am besten neutralisirt man mit reiner Soda, von der ein kleiner Ueberschuß gar nicht schadet und setzt unter Umrühren $^1/_{10}$-Normalsilbernitrat zu, bis die weiße Farbe des Niederschlages einen blaßröthlichen Stich bekommt. Hier dient, wie ich vor vielen Jahren gezeigt habe, das arsensaure Salz als Indicator, ähnlich dem Mohr'schen Kaliumchromat, und zwar ist es noch weit empfindlicher als dieses.]

Wenn auch der Wasserdampf in den Deacon-Gasen bestimmt werden soll, so schaltet man eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Bimsstein-U-Röhre, oder einen mit ebensolcher Säure beschickten Kugelapparat u. dergl. zwischen das Gasrohr und die zur Absorption von Cl und HCl bestimmten Apparate ein und bestimmt die Gewichtszunahme des Schwefelsäureapparates. Genauer wird diese Bestimmung, wenn man vor dem Wägen einige Zeit trockene Luft durch den Trockenapparat saugt, um das Chlor und HCl ganz aus der Schwefelsäure auszutreiben; am besten bringt man dann hinter dem Trockenapparate noch ein zweites (gewogenes) Schwefelsäurerohr an.

Sowie das Gasgemisch den Zersetzungsapparat verläßt, besteht es aus Chlor, unzersetzter Salzsäure, Wasserdampf, Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff. Nach Hurter (Polyt. Journ. 223, 71) kann man zwar im Laboratorium die Zersetzung annähernd vollständig machen; im Großen kommen aber Zersetzungen bis zu 60 Proc. der verwendeten Salzsäure nur selten vor, namentlich dann nicht, wenn die Apparate durch Alter undicht geworden sind. Außer in ganz neuen und vollkommen dichten Apparaten muß man sich mit einer Totalzersetzung von 45 Proc. zufrieden geben, wenn das Gasgemenge aus gleichen Volumen Luft und Salzsäure, mit viel Wasserdampf vermischt, bestand. Die Quantität des erzeugten Chlors ist unter sonst gleichen Umständen nahezu dem geometrischen Mittel aus der vorhandenen Menge Salzsäure und Luft proportional. Wenn also die in der Volumeneinheit des Gemenges enthaltene Salzsäure mit x und die Luft mit y bezeichnet wird, so ist die erzeugte Menge Cl, wenn c eine Constante bedeutet, $Cl = c\sqrt{xy}$. Da nun bei unvollständiger Zersetzung oder bei großem Luftüberschuß die Tension des erzeugten Chlorgases ungefähr $\frac{Cl}{y}$ wird, so ist $\frac{Cl}{y} = c\sqrt{\frac{x}{y}}$. Die Tension des Chlorgases ist also bedeutend kleineren Schwankungen unterworfen, als diejenige des zur Erzeugung angewendeten Salzsäuregases. Für gewöhnlich hat man auf 1 Vol. HCl $1^1/_2$ Vol. Luft, welche bei vollständiger Zersetzung $^1/_2$ Vol. Cl, oder bei 50 Proc. Zersetzung (also in einem recht guten Apparat) $^1/_4$ Vol. Chlor geben, das, mit dem übrig bleibenden Stickstoff und Sauerstoff gemischt, ein verdünntes Chlorgas mit etwa $^2/_{13}$ Vol. = 15 Proc. Cl abgiebt. (Die letzt erwähnte Stärke wird in der Praxis nicht erreicht, wie wir sehen werden.)

Neuerdings erreicht man übrigens eine bessere Zersetzung. Bei ganz neuer Beschickung mit Kupfervitriolthonkugeln kann man sogar auf 88 Proc. Zersetzung kommen (ebenso bei dem nach Hasenclever's Verfahren ausgetriebenen reinen HCl, S. 338); dafür erreicht man bei älterer Masse nur 25 Proc.; bei regelmäßigem Wechsel der Masse kann man auf eine Durchschnittszersetzung von 67 Proc. kommen, d. h. es wird $^2/_3$ des HCl in Chlor umgewandelt.

Kolb (Bull. Soc. Chim. 1892 [3] 7, 789) stellt die Verhältnisse folgendermaßen hin. Das Pfannengas enthält im Mittel 50 Vol.-Proc. HCl, 25 H_2O, 25 Luft (vergl. jedoch Bd. II, S. 271). Bei der Abkühlung (S. 341) condensirt sich das Wasser und nimmt dabei 10 Proc. des HCl mit, so daß 90 Proc. des HCl übrig bleiben, die aber beim Eintritt in den Zersetzungsapparat durch Einsaugen von mehr Luft weiter verdünnt sind, so daß man dort 1 Vol. HCl auf 3 Vol. Luft hat. Das aus dem Zersetzer austretende Gas hat im Mittel folgende Zusammensetzung:

Cl_2	8	Vol.-Proc.,
HCl	9	" "
H_2O	8	" "
Luft	75	" "

Da jedes Volum Chlor immer zwei Volumen HCl entspricht, so bedeutet Obiges, daß zwei Drittel des HCl in Cl und H_2O umgewandelt sind, wie dies bei regelmäßigem Wechsel der Kupferthonmasse (entsprechend einem Verbrauch von 1 kg $CuCl_2$ auf 800 bis 1000 kg Chlorkalk) erreicht werden kann.

Durch die Condensation (s. u.) wird der Salzsäuredampf und Wasserdampf, zusammen 17 Vol., herausgeschafft; die rückständigen 83 Vol. enthalten 8 Vol. Chlor, also etwa 10 Vol.-Proc. Chlor auf 90 Luft. Da aber auch weiterhin mehr Luft eingesogen wird, so kommt man doch praktisch nur auf Gas mit 5 bis 7 Vol.-Proc. Chlor und 93 bis 95 Proc. Luft.

Im Ganzen bekommt man aus 100 kg HCl, das aus der Sulfatpfanne entweicht, beim Deacon-Proceß 60 kg als freies Chlor und 40 kg zurück als Salzsäure; oder, da die Pfannensäure zwei Drittel der Gesammtsäure ausmacht, erhält man von letzterer 40 kg als Chlor, 27 kg als dabei condensirte (z. Th. schwache) Salzsäure und 33 kg als Muffelsäure.

Bei Muffelofengas für sich allein stellt sich die Rechnung viel ungünstiger. Man kann es nach Kolb im Durchschnitt annehmen als bestehend aus 20 Vol.-Proc. HCl, 40 H_2O und 40 Luft. Hieraus condensiren sich durch Abkühlung 40 Proc. des HCl als starke Salzsäure mit 2 bis 5 Proc. Schwefelsäure. Das hinterbleibende Gas verdünnt sich mit mehr Luft und kommt im Zersetzer an als ein Gemenge von 1 Vol. HCl mit 9 Vol. Luft, also dreimal so verdünnt wie Pfannengas. Im Zersetzer bekommt man daraus ein Gemenge von 3 Vol. Cl, 3 HCl, 3 H_2O, 91 Luft, aus dem durch Condensation eine Salzsäure von 15 bis 18° B. entsteht. Wollte man alles HCl-Gas in dem Deacon-Apparat verarbeiten, so würde man nach Obigem 52 Proc. als Chlor und 48 Proc., abzüglich der Verluste, als Salzsäure bekommen. Praktisch ist dies aber unmöglich, nicht sowohl wegen der Verdünnung des Ofengases (man kann noch mit

2 bis 3 proc. Gas guten Chlorkalk machen), als wegen der Wirkung der in letzterem enthaltenen Schwefelsäure, welche die Contactsubstanz durch Verstopfung der Poren mit Sulfaten von Kalk, Eisen und Thonerde schnell unwirksam macht. Man muß also auf Verwendung des Ofengases verzichten, wenn man nicht dasselbe nach Kolb's Verfahren (S. 339) reinigt, oder die daraus condensirte Säure nach einem der S. 338 und 339 angeführten Verfahren reinigt.

5. Befreiung des Gasgemisches von unverändertem Chlorwasserstoff. Da das aus dem Zersetzer austretende Gasgemisch wieder eine bedeutende Menge von Wasserdampf enthält, so wird schon durch bloße Abkühlung desselben eine reichliche Menge von flüssiger Salzsäure condensirt; dies reicht jedoch nicht zur Entfernung des HCl hin, die man nur durch directes Waschen mit Wasser erreichen kann. (Der Vorschlag von Deacon, S. 349, das HCl durch mit Kupfersulfat getränktes Eisenoxyd zu absorbiren und daraus durch erhitzte Luft wieder Chlor frei zu machen, hat sich nicht bewährt.)

Man wird demnach auf den Zersetzer einen vollständigen Condensationsapparat für Salzsäure folgen lassen müssen, und sind dafür an verschiedenen Orten so ziemlich alle im Bd. II, S. 271 bis 334 beschriebenen Apparate verwendet worden. Die Einrichtung muß unter allen Umständen, um brauchbaren Chlorkalk zu erreichen, so beschaffen sein, daß das Gas vollständig vom HCl befreit wird; und dies wird jedenfalls in allen praktisch thätigen Deacon-Apparaten wirklich erreicht. Aber in anderer Hinsicht sind die Ergebnisse sehr verschieden. Die einen Fabriken bekamen früher hier nur schwache Säure von vielleicht 10 bis 12° B.; andere ein wenig starke, mit viel schwacher Säure; andere aber wieder beinahe alle Säure von hinreichender Stärke, um sie jedenfalls zur Chlordarstellung nach Weldon, oder sogar für den Verkauf verwenden zu können.

Es ist nicht zu übersehen, daß eine Waschvorrichtung, die bei regelmäßigem Betrieb, d. h. bei genügender Umsetzung des HCl in Chlor, vollständig ausreicht, um das übrig gebliebene HCl auszuwaschen, sich als ungenügend erweisen wird, wenn in Folge von schlechtem Zug oder von Versagen des Zersetzers die Umwandlung zu Chlor schlecht ist und mehr HCl zurückbleibt.

Die Stärke der hier gewonnenen Salzsäure hängt ausschließlich von dem zur Condensation verwendeten Apparat ab. Wenn man diesen vollkommen rationell einrichtet, mit guter Verkühlung durch Stränge von Thon- (auch Glas-) Röhren, dann einer Reihe von Trögen oder Thonflaschen und schließlich einem Koksthurm (besser einem Plattenthurm, Bd. II, S. 330 und 791), unter vollkommener Durchführung des Gegenstroms, von Wasser und Säuregas, so wird man den größten Theil des Chlorwasserstoffs, wenn nicht Alles, als starke Salzsäure gewinnen können.

Die deutschen Fabriken, jedenfalls die Rhenania, haben in Beziehung auf die Condensation des unzersetzten HCl zu starker Säure besseren Erfolg als die englischen gehabt, die hier meist ziemlich dünne Säuren bekamen. Dies führte jedenfalls zu dem Patente von Deacon und Hurter (Engl. Pat. Nr. 2311, 1888), wonach man die Gase, statt sie mit Wasser zu waschen, in einem mit Kieselsteinen gefüllten Thurm aufsteigen lassen soll, durch den Weldon-Schlamm herabfließt, und zwar in solcher Menge, daß unten noch etwas unzersetzter schwarzer

Schlamm übrig bleibt, den man dann in einem gewöhnlichen Weldon-Chlorentwickler aufarbeitet. — Dieses Verfahren hätte augenfällige Vortheile in solchen Fabriken, die neben dem Deacon- auch das Weldon-Verfahren betreiben (für andere ist es ja von vornherein nicht anwendbar); die ziemlich umfangreichen Condensationseinrichtungen fielen weg, das HCl würde vollständig verwerthet und das schwache Deacon-Chlor würde durch Weldon-Chlor verstärkt. Aber es fragt sich, ob ein Kieselsteinthurm sich ohne Verstopfung mit Weldon-Schlamm speisen läßt. Für technisch undurchführbar kann man, wenn auch ein Kieselsteinthurm sich nicht bewähren sollte, das beschriebene Verfahren keinesfalls halten. Ob es in die Praxis eingedrungen ist, weiß ich nicht, glaube aber, daß dies bisher nicht der Fall ist.

6. Trocknen des Chlorgases. Das von Salzsäure befreite Gasgemisch muß nun, wenn es zur Darstellung von Chlorkalk bestimmt ist, unbedingt getrocknet werden; wenn man es dagegen in Kalkmilch leitet, um Bleichflüssigkeit oder chlorsaures Kali darzustellen, so ist das Trocknen natürlich nicht erforderlich. Zum Trocknen hat man früher einen mit geglühtem Chlorcalcium gefüllten Thurm angewendet; dies machte aber große Schwierigkeiten und die Trocknung war viel zu unvollständig. Man verwendet längst regelmäßig einen Koksthurm aus Blei, in dem starke Schwefelsäure herunterfließt. Bei dem verdünnten Chlor des Deacon-Processes ist freilich schon jede Spur von Wasser schädlich und muß entfernt werden, um guten Chlorkalk zu erzeugen (Hurter, Polyt. Journ. 223, 429), namentlich weil es in den mit Kalkhydrat beschickten Kammern zur Bildung einer für das Gas nur schwer durchdringlichen Schicht Veranlassung giebt, übrigens auch die Bildung von chlorsaurem Kalk befördert. Man nahm früher die Schwefelsäure nur 60° B. stark und ließ sie herunter bis auf 54° gehen, fand dann aber, daß man besser Säure von 62° B. = 1,75 spec. Gew. anwendet.

Die im Trockenthurm entstehende verdünntere Schwefelsäure muß natürlich stets wieder concentrirt werden; da die Deacon-Apparate sich immer in Fabriken befinden, die auch Schwefelsäurekammern besitzen, so kann man zu dieser Concentration den Gloverthurm benutzen.

Von der starken (62grädigen) Schwefelsäure braucht im Sommer ein Deacon-Apparat fünf bis sechs Tonnen in 24 Stunden, im Winter weniger. Nicht ganz gut getrocknetes Gas macht schlechten Chlorkalk; man soll also mit der Schwefelsäure nicht zu sehr sparen.

Durch gute Trocknung wollen Worsley, Windus und Bracey (Engl. Pat. Nr. 16 151, 1893) das verdünnte Deacon-Chlor sogar zur Compression in den flüssigen Zustand verwenden können, wofür sie einen speciellen Apparat beschreiben.

7. Absorption des Chlors durch Kalk. Das von Salzsäure und Wasser befreite Chlorgas ist noch immer durch Stickstoff und überschüssigen Sauerstoff so verdünnt (5 bis 7 Proc. Chlor neben 93 bis 95 Proc. O und N), daß seine Absorption in den gewöhnlichen Chlorkalkkammern ganz unthunlich ist. In der That bot das ungeheure Gasvolum, mit welchem man hier zu kämpfen hat, eine große Schwierigkeit für den Proceß; es beläuft sich für jede Tonne Sulfat

auf 800 cbm. Es ist dabei an periodische Absorption gar nicht mehr zu denken; und diese Menge Gas ist nur durch continuirliche Absorption zu bewältigen, in der Art, daß das Gas, so wie es entsteht, abgesaugt und bei seinem Durchgange durch die Absorptionsapparate vollständig von Chlor befreit wird. Um dies thun zu können, wendet Deacon das Kalkhydrat in sehr dünner Schicht (nicht über 15 mm) an, und bietet es dem Gasstrome in einer ganzen Anzahl von großen, mit einer Menge von horizontalen Etagen im Abstande von 15 cm von einander versehenen, aus sehr großen Schieferplatten oder Sandsteinplatten erbauten Kammern dar, in welchen das Gas successive über eine ungemein große Oberfläche von Kalkhydrat streichen muß. Die Figuren 137 und 138 (a. f. S.) zeigen diese Kammern in Vorderansicht, Längs- und Querschnitt (nach Roscoe-Schorlemmer's Chemie 2, 159). Durch geeignete (gußeiserne) Vertheilungsröhren kann man jede Kammer in Bezug auf den Gasstrom zur ersten oder letzten machen. Man läßt also das von dem Trockenapparate kommende, an Chlor verhältnißmäßig reiche Gas durch diejenige Kammer gehen, welche schon am längsten im Betriebe und in der daher das Kalkhydrat schon nahezu gesättigt ist; am Ende des ganzen Systems trifft das schon fast ganz erschöpfte Gas auf frisches Kalkhydrat und giebt sein Chlor so vollständig an dieses ab, daß man die aus dem Roots'schen Gebläse austretenden Gase oft gar nicht riechen kann. Natürlich wird die erste Kammer, wenn sie völlig gesättigt ist, ausgeschaltet, entleert, mit frischem Kalkhydrat gefüllt und zur letzten Kammer gemacht, während das frische Gas zur nächsten Kammer vorrückt. Auf diesem Wege hat Deacon freilich die Schwierigkeit, ein so großes Gasvolum zu bewältigen, überwunden; aber die Anlagekosten seiner Kammern sind enorm hoch, da sie aus sehr kostbarem Material gebaut und auf das Sorgfältigste fundamentirt werden müssen, und bei irgend welcher Senkung sofort Luft durch die Fugen eintritt.

Ein anderer von Deacon (Engl. Pat. Nr. 691, 1871) vorgeschlagener, aber in der Praxis nicht mit Erfolg angewendeter Apparat zur Absorption des Chlors, besteht aus einem Thurme mit inneren Fächern aus schief liegenden, abwechselnd nach verschiedenen Richtungen geneigten Schieferplatten; der Chlorkalk rutscht auf diesen vermittelst Schaufelwellen allmälig herab. Oben soll also continuirlich frisches Kalkhydrat eingefüllt und unten fertiger Chlorkalk ausgezogen werden. Dieser Apparat (genauere Beschreibung von Mylius in Hofmann's Bericht I, S. 124) kommt mit demjenigen in den Hauptzügen überein, welchen Leather für gewöhnliches Chlor patentirt hat (s. u.), ohne mehr Erfolg zu erreichen.

Hurter hat (Polyt. Journ. 223, 417; 224, 424) eine sehr ausführliche Arbeit über den Verlauf der Absorption des Chlorgases durch das Kalkhydrat, die störenden Einflüsse der dem Chlorgase beigemengten fremden Gase und den Einfluß der bei der Absorption sich entbindenden Wärme geliefert, deren Resultate in Kürze folgende sind. Die Schichthöhe des Kalks hat nach seinen Versuchen auf die Absorption keinen Einfluß, sondern das Chlorgas dringt in gleichen Zeiten einfach bis zur selben Tiefe. Der Kalk kann, als sehr feines und poröses Pulver, dessen specifisches Gewicht, Luft einbegriffen, 0,5 beträgt, vom Chlor nur langsam durchdrungen werden, weil die eingeschlossene Luft nicht momen-

Fig. 137.

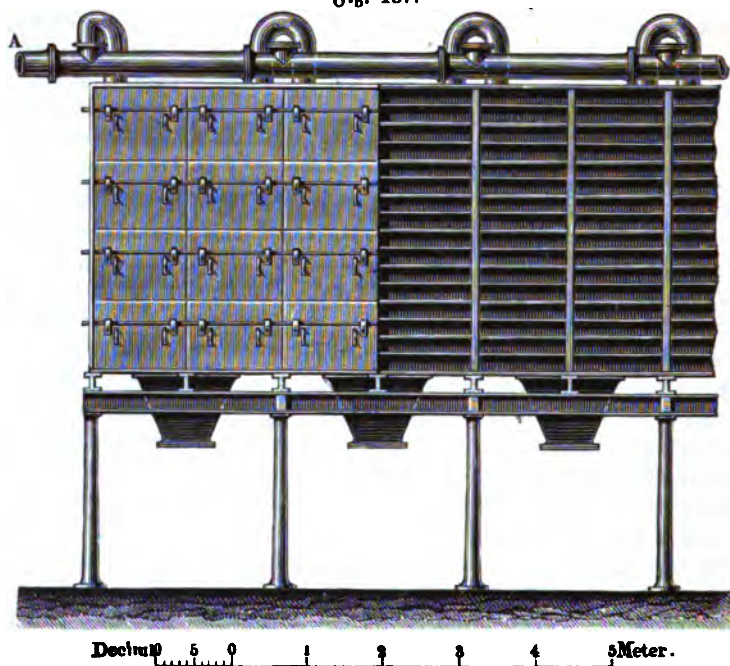
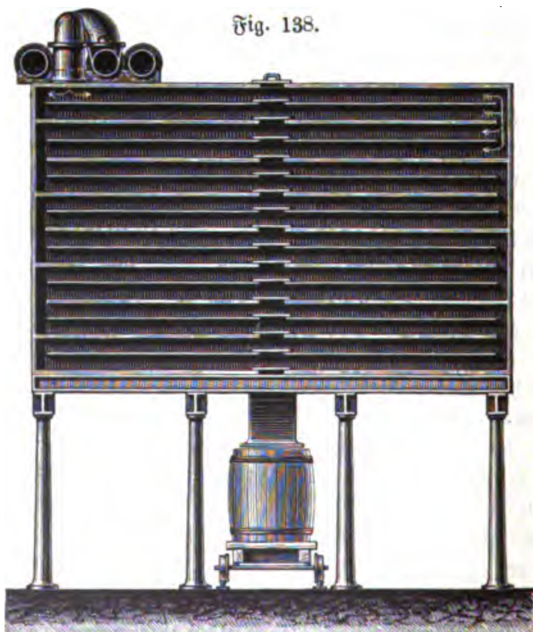


Fig. 138.



tan entweichen kann. Es bildet sich also ein langsamer Strom, welcher um so langsamer wird, je tiefer das Gas einzubringen hat. Die Absorptionsfähigkeit der ganzen absorbirenden Schicht, wenn ihre Oberfläche mit schon fertigem Chlorkalk bedeckt ist, beträgt nur halb so viel als diejenige des frischen Kalks. Beim Beginne der Absorption, aber nur für eine sehr kurze Periode, wird die momentane Absorption sehr rasch verlaufen; dann fällt das Absorptionsvermögen auf ungefähr die Hälfte und bleibt constant, bis das Chlor die letzte Kalkschicht trifft, von welchem Zeitpunkte an das Absorptionsvermögen langsam abnimmt und endlich, wenn sämmtlicher Kalk mit Chlor so weit als möglich gesättigt ist, gänzlich verschwindet. Die mittlere Periode dauert am längsten und ist für die Praxis am wichtigsten. Man kann nun auf Grund von Versuchen im Kleinen und obiger Theorie Formeln aufstellen, welche die von einer Flächeneinheit für eine beliebige Zeit absorbirte Menge Chlor angeben, und die praktische Ausführung im Großen hat die Richtigkeit der Formeln bestätigt. Nach diesen hatte Hurter als mit Sicherheit zu verwendende Schichthöhe 1,61 cm berechnet; in der That ist dies als Maximum der Schichthöhe in der Praxis zu betrachten, für welche oben 1,5 cm angegeben worden ist. Auch die Dimensionen der Kammern ließen sich so berechnen. Um pro Woche 25 Tonnen Chlorkalk fertig zu machen, muß man, da der Kalk 96 Stunden braucht, um fertiger Chlorkalk zu werden, wenn man täglich eine Kammer ausräumen und frisch beschicken will, mindestens vier Einzelkammern zum Betriebe und eine zum Auswechseln anlegen, also mindestens ein System von fünf Kammern. Jede einzelne Kammer (im Original steht, augenscheinlich aus Versehen, jedes einzelne System) muß dann, damit man in sechs Tagen 25 Tonnen Chlorkalk produciren könne, so viel Kalkhydrat fassen, als $4^1/_6$ Tonnen Chlorkalk entspricht. Da dies eine zu ungeheure Fläche geben würde, so hat man die Kammern so eingerichtet, um sie alle 16 Stunden auszuwechseln. Um Röhren zu ersparen, wird das Gas in einer Kammer von der oberen nach den unteren Etagen, in der nächsten von unten nach oben geleitet; je zwei solche Abtheilungen bilden eine gemeinsam auszuschaltende Doppelkammer. Man bedarf also $\frac{96}{16} =$ 6 Doppelkammern für den Betrieb und noch einer Doppelkammer zum Chargiren. In der That besteht Deacon's Kammersystem aus 7 Doppelkammern mit je 16 Etagen, also im Ganzen aus $7 \times 2 \times 16 = 224$ Etagen. Die 16 Etagen einer Kammer besitzen einen Flächeninhalt von 115 qm, auf welche sich 0,92 Tonnen Kalkhydrat 1,6 cm tief aufstreuen lassen. Da man in der Woche von sechs Tagen $\frac{144}{16} = 9$ Doppelkammern wegnimmt, so entspricht dies $2 \times 9 \times 0{,}92 =$ 16,56 Tonnen Kalkhydrat, und diese liefern etwa 25 Tonnen Chlorkalk. Bei guter Arbeit, also bei stärkerer Zersetzung und höherer Tension des Chlorgases (welche freilich höchst selten vorkommt) bekommt man nach der Hurter'schen Theorie und auch in der Praxis bedeutend mehr, selbst bis 33 Tonnen Chlorkalk wöchentlich aus einem Deacon'schen Kammersysteme; bei geringerer Tension aber bedeutend weniger. [Nach dem 19. Alk. Rep., S. 29, betrug der durchschnittliche Bodenraum der Deacon-Kammern bedeutend mehr, als von Hurter angegeben, nämlich 1373 Quadratfuß = 127,5 qm pro Wochentonne Chlorkalk.]

Da die Deacon'schen Kammern aus Schieferplatten (oder Sandstein) bestehen, welche die bei der Bildung des Chlorkalks frei werdende Wärme (nach Hurter's Bestimmungen 195 W.-E. für eine Gewichtseinheit Chlorkalk) nicht so schnell ableiten, wie die beim gewöhnlichen Proceß üblichen Blei- oder Eisenkammern, und da man gerade den Proceß der Absorption in ihnen durch die vielen Etagen, welche nach außen keine Wärme durchlassen, intensiver machen muß, so darf man in Deacon'schen Kammern überhaupt gar kein concentrirtes Chlorgas anwenden, weil sonst die Temperatur auf 70 bis 80° steigen würde. Das Chlorgas muß also stets mit Luft verdünnt sein, wofür übrigens in der Praxis stets genügend gesorgt ist!

Daß es vortheilhafter ist, die Gase in den Absorptionsapparaten von oben nach unten, als auf dem entgegengesetzten Wege, zu führen, hat Hurter in einer anderen Abhandlung (Polyt. Journ. **223**, 200) nachgewiesen.

Nach Schäppi (Fischer's Jahresber. 1882, S. 379) wird in England der Kalk so gelöscht, daß man ihn eben noch gut sieben kann, und enthält dann 24,5 bis 27 Proc. Wasser. [Mit so weiten Grenzen für den Wassergehalt wäre man wohl in deutschen Fabriken kaum zufrieden!]

Nach Hurter (Engl. Pat. Nr. 7393, 1892) soll man, um die richtige Temperatur des Gases vor dem Eintritt in die Kammern zu erreichen, bei zu heißem Wetter die Schwefelsäure für den Trockenthurm vorher abkühlen und nöthigenfalls die Gasröhren dann noch mit gekühlter Salzsoole umgeben. Umgekehrt soll man erforderlichenfalls zu kaltes Gas durch lauwarme Schwefelsäure im Trockenthurme und warmes Wasser um die Leitungsröhren erwärmen.

Muspratt, Carey und Driffield (Engl. Pat. Nr. 1214, 1893) bewirken die Ableitung der in den Absorptionskammern entstehenden Wärme dadurch, daß sie das Gas von einer zur anderen Abtheilung durch mit Wasser oder (bei hinlänglicher Länge) mit Luft gekühlte Verbindungsröhren führen. Ein neues Patent von Gaskell, Driffield, Carey und Wright (Engl. Pat. Nr. 25 023, 1893) fügt hierzu noch mit Schwefelsäure gespeiste Koksthürme, durch die das Gas, das aus einer Abtheilung kommt, erst getrocknet wird; dann geht es in die oben beschriebenen Kühler und dann erst in die nächste Abtheilung.

Hargreaves, Robinson und Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 5673, 1886) wollen das schwache Deacon-Chlor nur auf die oberen Etagen des Absorptionsapparates leiten, während die unteren Etagen starkes Chlor, das sie in der S. 351 beschriebenen Weise erzeugen, erhalten. Der oben erhaltene schwache Chlorkalk wird unten fortwährend umgewendet und durch das starke Chlor auf den richtigen Gehalt gebracht, worauf er durch Rührer in einen luftdicht verschlossenen Kasten gestürzt wird, aus dem er durch mechanische Vorrichtungen in Fässer geschafft und dort automatisch festgepreßt wird.

Statt der enorm großen, theuren und reparaturbedürftigen Deacon-Kammern wendet man neuerdings in Deutschland mechanische Chlorkalk-Apparate an, über die im 20. Capitel berichtet werden wird.

8. Der Zug in dem ganzen Deacon-Apparate wird durch einen Exhaustor von passender Construction hervorgebracht. In England wendet man

dazu das bekannte Roots-Gebläse an, wie es Bd. II, S. 225 beschrieben ist. Anderwärts (jetzt möglicherweise auch in England) werden Körting'sche Injectoren verwendet.

Früher wurde mit stärkerer Saugung als später gearbeitet. Nachdem man aber erkannt hatte, wie schädlich das Einsaugen von kohlensäurehaltigem Rauchgase durch die Fugen des Ueberhitzers und Zersetzers war (s. u.), verminderte man die Saugung am Ende des Apparates so weit als irgend möglich. Mit der Angabe Schäppi's (Fischer's Jahresb. 1882, S. 379), daß man von den 20 bis 40 cm, die man früher angewendet habe, auf 2 cm Saugung herabgegangen sei, ist freilich nichts anzufangen, da natürlich die (hier jedenfalls in Wassersäulen ausgedrückten) Saughöhen an den verschiedenen Stellen des lang ausgedehnten Apparates, von der Sulfatschale bis zu den Chlorkalkkammern, ungemein verschieden ausfallen müssen, und die von Schäppi bemerkten Differenzen ganz irrige Anschauungen erwecken würden, wenn sie, wie bei ihrer Größe zu vermuthen, nicht an einer und derselben Stelle vorhanden waren. Jedenfalls ist es irrig, wenn er sagt, daß bei Undichtheiten das Chlorgas eher in den Kamin, als Feuergase in den Zersetzer eintreten werden; wie wir auf S. 354 gesehen haben, ist überall ein Einsaugen von Luft nach innen zu bemerken, und die Vermeidung des Einsaugens von Feuergasen kann nur durch dichte Construction der im Feuer liegenden Apparate erreicht werden.

Eine große Schattenseite des Deacon-Verfahrens wurde längere Zeit darin gefunden, daß der dabei erhaltene Chlorkalk nicht regemäßig mit voller Stärke erhalten werden konnte. Die fertige Waare ist jedenfalls auf dem Lager ebenso haltbar wie der nach anderen Verfahren bereitete Chlorkalk, und wenige Fabriken stellten in der That gleich anfangs mit dem Deacon-Verfahren vollgrädigen Chlorkalk dar. Man hat nun die Hauptursache der Geringhaltigkeit des Chlorkalks darin gefunden, daß es schwer ist, den Apparat vollkommen dicht zu halten. Gerade diejenige Eigenthümlichkeit des Verfahrens führt dahin, welche in anderer Beziehung einer seiner Vortheile ist, nämlich, daß in dem Apparate ein niedrigerer als der äußere Luftdruck herrscht, und daß mithin, bei hinreichender Absorptionsoberfläche, ein Entweichen von Chlorgas und eine Belästigung der Umgegend unmöglich ist. Dafür ist aber das Gegentheil um so mehr erleichtert, nämlich das Einströmen der Luft durch irgend welche Undichtheiten in den zahllosen Fugen der eisernen und thönernen oder gläsernen Röhren, der vielfächerigen Absorptionskammern ꝛc. Weit mehr Schaden wird durch das Eintreten von kohlensäurehaltigen Feuergasen in dem Erhitzungs- und dem Zersetzungsapparate bewirkt, da die Kohlensäure von dem Kalkhydrate in den Kammern mit Begierde aufgenommen wird.

Der Einfluß der fremden Gase, namentlich der Kohlensäure (die Chlorwasserstoffsäure und das Wasser lassen sich leicht entfernen), ist von Hurter in der mehrfach citirten Abhandlung (S. 357) genau untersucht worden. Bei der Darstellung von Chlorkalk aus natürlichem oder nach Weldon regenerirtem Braunstein kommt nicht leicht eine so große Menge von Kohlensäure vor, daß man nicht einen starken, selbst 40 procentigen Chlorkalk darstellen könnte. Beim Deacon-Proceß aber ist dies anders. Zwar braucht man hier auf 1000 kg

Chlorkalk nur 2500 cbm Luft, also ungefähr 1/3 von der beim Weldon-Proceß nöthigen Menge; aber deren Kohlensäuregehalt wird oft ganz ungemein auf dem langen Wege vermehrt, welchen die Gase beim Deacon-Proceß durch von Feuergasen umspülte Apparate zurückzulegen haben, nämlich den Erhitzungsofen und den Zersetzungsofen. Der erstere ist zwar leicht dicht zu halten; dagegen der letztere nur bei sehr großer Vorsicht. Bei der (damals noch) üblichen Construction des Zersetzers, welcher einen viereckigen, aus Gußplatten zusammengeschraubten Kasten bildet, müssen sich beim Abkühlen desselben die Fugen öffnen. Selbst wenn man beim Anfang einer Arbeitsperiode alle Fugen dicht verkittet hat, so werden diese bei etwaigen Temperaturschwankungen während des Betriebes unfehlbar aufreißen, sowie eine Abkühlung eintritt; denn beim Anheizen wächst das Volum des Apparates, die Füllung aus Thonkugeln rutscht nach, und giebt dann, wenn die Gußplatten beim Abkühlen sich zusammenziehen wollen, ein unübersteigbares Hinderniß dafür ab. Bei sehr großer Vorsicht kann man einen Apparat ein ganzes Jahr lang genügend dicht halten; ganz dicht ist er zwar nie, aber wenn die ganze Oberfläche aller Lecke zusammengenommen nicht mehr als 1,5 qcm beträgt, so schadet dies nichts. Nur selten kann man sich während der Arbeit über den Sitz eines Leckes Auskunft verschaffen, und noch seltener ihn ausbessern, ohne den Apparat außer Thätigkeit zu setzen. So fand man z. B. in 10000 Vol. der Gase beim Eintritt in den Erhitzungsofen 5 Vol. CO_2, beim Eintritt in den Zersetzungsofen 19 Vol. CO_2, beim Austritt aus diesem 38,5 Vol., wobei man den Chlorkalk nie über 32 Proc. zu bringen vermochte. Diese Quelle der Kohlensäure ist die einzige, über welche man in der Praxis keine Controle besitzt, wenn sie einmal besteht.

Durch directe Versuche hat sich Hurter überzeugt, daß aus einem Gemenge von Kohlensäure und Chlor das Kalkhydrat erstere vorzugsweise absorbirt, und zwar darum, weil die Kohlensäure den Chlorkalk zersetzt; wenn die oberste Kalkschicht auch schon längst kein Chlor mehr aufnehmen kann, so absorbirt sie doch noch Kohlensäure. Daher bildet sich in Deacon's Kammern an der Eintrittsstelle der Gase, und mithin in der ersten Kammer eines Systems überhaupt, immer schwächerer Chlorkalk als sonst. (Man kann dies vermeiden, wenn man die Kammer rechtzeitig ausschaltet, so daß der Kalk nicht zu lange mit den Gasen in Berührung bleibt.)

Den eben erklärten Uebelstand hat man später durch mehrfache Aenderungen in der Gestalt des Zersetzers (s. oben) zu heben gesucht, und man ist in der That dahin gekommen, wenn man ihn, wie S. 345 gezeigt, als Cylinder construirt, daß das Auftreten von schwachem Chlorkalk ganz verhindert werden kann.

Auch auf eine andere Quelle von schwachem Chlorkalk ist man aufmerksam geworden; es ist dies der Arsengehalt der Schwefelsäure, sowohl derjenigen, welche zum Zersetzen des Kochsalzes, als auch derjenigen, welche zum Trocknen des Chlors angewendet wird. Daß das Arsen einen störenden Einfluß auf die Wirksamkeit des Kupfersalzes ausübe, hat man schon früher behauptet (s. S. 349); aber erst später hat man erkannt, daß die arsenige Säure, resp. das Arsenchlorür, nach stattgehabter Chlorbildung nicht plötzlich, sondern nur ganz allmälig

von dem Chlor weiter oxydirt wird; dabei bildet sich Salzsäure nach der Gleichung:



$$As_2O_3 + 2H_2O + 4Cl = As_2O_5 + 4HCl.$$

Es wird vermuthlich dann nicht Arsenpentachlorid, sondern Arsensäureanhydrid in salzsaurer Lösung gebildet. Dies geht mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer in der Fabrik von R. Bealey u. Co. zu Radcliffe beobachteten Thatsache hervor (von Hewitt und Davis dem Verfasser mitgetheilt). Man condensirt daselbst aus den gemischten Gasen die Salzsäure in einem Koksthurme für starke Säure und einem darauf folgenden Waschthurme; das von dem letzteren ablaufende Wasser zeigt am Aräometer gar keine Grädigkeit und schmeckt kaum mehr sauer. Trotzdem verdichtet sich in dem von dem Waschthurme zu dem Trockenthurme führenden Verbindungsstrang eine Lösung von Arsenchlorid (oder Arsensäure) von 1,070 Vol.-Gew., und in den aus dem Trockenthurme herausführenden Röhren eine ganz syrupdicke Lösung von Arsensäure in Salzsäure. Man will das Arsen dort sogar noch bis in die Kammern verfolgt haben, und schreibt dieser allmäligen Salzsäurebildung dort den größten Antheil an dem Auftreten von schwachem Chlorkalk zu. Man hat versucht, diesen Umstand dadurch zu heben, daß man die Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kochsalz von Arsen befreit; das Arsenchlorür verflüchtigt sich nämlich gleich anfangs fast vollständig und die später kommende Salzsäure ist dann fast frei davon. Dieses Verfahren müßte aber nicht nur auf die Schwefelsäure des Trockenthurms, sondern auch auf diejenige der Sulfatpfannen angewendet werden, und man würde dabei gerade das stärkste Salzsäuregas für den Deacon-Proceß nicht anwenden können. Es ist also sehr fraglich, ob das Verfahren in ökonomischer Beziehung durchführbar sein wird; von der Anwendung von mit Schwefelwasserstoff u. dergl. gereinigter oder aus Rohschwefel gemachter Schwefelsäure wird man aus demselben Grunde absehen müssen. Schließlich muß man auch noch abwarten, ob der erwartete Erfolg wirklich eintritt, ob also bei Anwendung von arsenfreier Schwefelsäure in der That regelmäßig starker Chlorkalk erzielt wird. Nach Berichten von 1879 scheint der erwartete Erfolg nicht eingetreten zu sein; übrigens wird wohl heute auf die angebliche schädliche Wirkung des Arsens kein großes Gewicht gelegt.

Nach Schäppi (Fischer's Jahresb. 1882, S. 379) erhält man bei einer Zersetzung von 50 Proc. nur starken Chlorkalk von 34 bis 37,5 Proc. im Fasse; in den heißesten Monaten im Durchschnitt 35 bis 35,5 Proc., im Winter 36 Proc. Seitdem man zum Trocknen des Gases Säure vom specifischen Gewichte 1,75 anwendet (S. 356), wird der Chlorkalk immer stark; doch muß auch der Zug gut sein, so daß mindestens 4 Vol. Luft für 1 Vol. Salzsäure [?vergl. S. 353] vorhanden sind, da sonst die Zersetzung schlecht ist, die Waschvorrichtung nicht mehr genügt und Salzsäure in den Chlorkalk kommt. Zu viel Zug schadet viel weniger als zu wenig in dieser Beziehung. — Man hat auch nach Schäppi versucht, schwachen Deacon-Chlorkalk durch Weldon-Chlor zu verstärken, aber ohne Erfolg; der Chlorkalk war breiig, enthielt viel Chlorat und floß manchmal gerade zu der Kammerthür heraus. [Diese Erscheinung ist gewiß nur unter ganz besonderen Umständen eingetreten und wäre sicher im Allgemeinen nicht zu befürchten.]

Wenn das Deacon'sche Chlorgas zur Darstellung von Bleichflüssigkeit (flüssigem Chlorkalk) verwendet werden soll, so schadet ein nicht übermäßiger Kohlensäuregehalt demselben nicht viel, und noch weniger ist dies der Fall bei seiner Anwendung zur Fabrikation von chlorsaurem Kali oder Natron, wobei man zuerst chlorsauren Kalk macht. In der That war letzteres einer der ersten Fälle, in denen das Deacon-Verfahren sich auf die Dauer bewährt hat.

Es ist nicht zu übersehen, daß das Deacon-Chlor stets Spuren von Kupfer enthält, was bei der Verwendung von Chlorkalk und Kaliumchlorat wohl völlig unschädlich ist, aber bei seiner directen Verwendung für andere chemische Processe unter Umständen nicht dienlich sein könnte.

Die im Obigen gegebene Beschreibung des Deacon-Verfahrens und der angewendeten Apparate wird kaum allen Ansprüchen genügen; in diesem Falle wird man es kaum (wie es notorisch bei der Mehrzahl der in diesem Werke beschriebenen Verfahren möglich ist) wagen dürfen, auf hier gegebene Beschreibung hin eine Fabrik zu errichten. In der ihm zuerst gegebenen Form war der Apparat sehr unvollkommen und der Erfolg des Verfahrens deshalb sehr ungenügend. Während es anfangs, in Folge der unleugbaren großen Vortheile, die es bieten konnte, sehr schnell, wenigstens in England, eingeführt wurde, führten die vielen vorhandenen Schattenseiten jener ersten Epoche bald zu einem Rückschlage. Von den zwölf in England seit 1871 errichteten Fabriken gingen 1878 nur noch vier, 1879 nur drei. Aber in diesen, sowie in zwei deutschen Fabriken (Rhenania und Kunheim) wurde ununterbrochen an der Vervollkommnung des Verfahrens gearbeitet, freilich größtentheils nur durch Einzelheiten, die wohl nicht patentfähig waren und gerade, weil sie nicht patentirt werden konnten, streng geheim gehalten werden konnten. Später kamen auch eine oder zwei Fabriken in Frankreich dazu.

Seitdem das ursprüngliche Patent erloschen war, hatte auch die Deacon'sche Firma kein Interesse mehr an der Verbreitung des Verfahrens, was noch mehr zur Geheimhaltung aller Abänderungen beitrug. Die einzelnen Fabriken verwenden also vermuthlich heute Apparate, die zwar im Princip den oben beschriebenen gleich, im Einzelnen aber davon und unter einander ziemlich verschieden sein mögen. Ohne Frage ist in diesen Fabriken das Deacon-Verfahren seit einer Reihe von Jahren in regelmäßigem, günstigem Betriebe und liefert zwar verdünntes, aber erheblich billigeres Chlor als das Weldon-Verfahren. Während bei diesem 1000 kg Chlorkalk im besten Falle die Säure von 2250 Kochsalz brauchen (S. 324), gewinnt man bei Deacon dieselbe Menge Chlorkalk aus 1600 bis 2000 kg Kochsalz aus dem Pfannengase allein, erhält aber außerdem noch etwa 10 Proc. der Pfannensäure und sämmtliche Muffelsäure, die man entweder nach dem Weldon-Verfahren, oder nach dem Hasenclever-Verfahren u. A. verarbeiten, oder auch verkaufen kann.

Durch Combination des Hasenclever'schen mit dem Deacon-Verfahren kann man dahin kommen, 1000 kg Chlorkalk mit nur 750 kg Kochsalz zu machen (Insp. Alk. Rep. für 1892, S. 66).

Trotz dieser unbedingt festgestellten, großen Vortheile des Deacon-Verfahrens wurde noch 1895 der weitaus größte Theil alles Chlorkalks in England nach dem Weldon-Verfahren hergestellt. Die Erklärung hiervon ist vielleicht die, daß man bisher durch das Leblanc-Verfahren genug Salzsäure bekommt, um allen verkäuflichen Chlorkalk schon durch das Weldon-Verfahren erzeugen zu können, und daß man daher die große Capitalanlage für das Deacon-Verfahren scheut. Aber ausreichend kommt mir diese Erklärung selbst nicht vor.

Den Arbeitslohn für den Deacon-Proceß: Kalklöschen, Beschicken der Kammern, Packen des Chlorkalks, Heizung des Ueberhitzers und Zersetzers, Zurichtung und Tränkung der Thonbrocken und Aufsicht giebt Schäppi (Fischer's Jahresb. 1882, S. 379) auf 14 bis 15 Sh. die Tonne an; dazu 1 Sh. pro Tonne an Kupfer [letzterer Betrag hängt natürlich vom Kupferpreis ab].

Der Aufwand für Kohlen ist für die bewegende Kraft (den Roots-Exhaustor) ganz unbedeutend, und auch für den Erhitzungsapparat nicht groß, so daß man mit 400 bis 500 kg Kohlen auf 1 Tonne Chlorkalk alles bestreiten kann.

Da am Ende des Apparates eine saugende Kraft vorhanden ist, so kann weder Salzsäure noch Chlor in die Luft entweichen, und wird jede Belästigung der Nachbarschaft erspart.

Im Chemical Trade Journal **6**, 16 findet sich folgende, augenscheinlich von einem Sachkenner gemachte Aufstellung (für 1890). Man machte dort 1 Tonne Chlorkalk aus $1^1/_2$ Tonne Salzsäure, wobei nur die Pfannensäure zur Verwendung kam; die günstigste Arbeit war die, wo bei Zersetzung von 30 Tonnen Salz in einer Woche von 132 Stunden 21 Tonnen Chlorkalk, mit Verbrauch von 23 Ctr. Kupferasche für 20000 Ctr. erzeugt wurden. Die genauen Erzeugungskosten für 1 Tonne Chlorkalk betrugen:

	Pfd. Sterl.	Sh.	Pence
Arbeitslohn	0	15	1
Kohlen (zu 6 Sch.)	0	2	8
Kalk	0	7	0
Kupferasche	0	1	2
Fässer	0	13	0
Reparaturen	0	4	0
Amortisation	1	13	4
Generalkosten	0	13	4
Säure	0	10	5
	5	10	0 oder ca. 113 Mk.

[Zu dieser Aufstellung, die angeblich wirklichen Verhältnissen entnommen ist, sind folgende Bemerkungen zu machen. Der sehr hohe Betrag für Amortisation entspricht 10 Proc. eines Anlagecapitals von 13000 Pfd. Sterl., und ist berechnet auf die wirkliche wöchentliche Durchschnittserzeugung von nicht ganz 16 Tonnen Chlorkalk. Andere Fabriken wollen eine „Deacon-Einheit" für erheblich geringeres Capital und für erheblich größere Production herstellen, wodurch sich die Ziffer für Amortisation, wohl auch diejenige für Reparaturen,

entsprechend vermindern wird. Auch die Generalkosten erscheinen ziemlich hoch. Andererseits ist der Ansatz für „Säure“ mit nur 10½ Mk. pro Tonne Chlorkalk so niedrig, daß man ihn an den meisten Orten weit überschreiten wird, auch bei Annahme bestmöglicher Verwendung der im Proceß wiedergewonnenen Condensationssäure.]

Die Anlagekosten einer „Einheit“ des Deacon-Apparates betrugen in den 70er Jahren mindestens 8000 Pfd. Sterl. (160000 Mk.), zuweilen das Doppelte, was für eine Wochenproduction von 20 bis 22 Tonnen Chlorkalk allerdings ziemlich hoch ist. Namentlich die Chlorkalkkammern kamen sehr theuer zu stehen, und ist auch aus diesem Grunde das Verfahren von vornherein für chlorsaures Kali in günstigerer Lage gewesen. Wie sich die Kosten des Apparates heute stellen, kann ich nicht sagen. Nach Kolb (Rev. chim. indust. 1892, p. 165) kostet er nicht viel mehr als ein Weldon und braucht weniger Reparaturen, Arbeit und Brennstoff. Nach dem oben citirten Aufsatze im Chemical Trade Journal **6**, 16 rechnete man 1890 die Kosten eines Deacon-Apparates für das Gas eines Sulfatofens zu 13000 Pfd. Sterl. Die Einrichtung der Gewinnung von reinem HCl aus der unreinen Muffelsäure nach Hasenclever ist hierbei nicht mit eingeschlossen.

Neunzehntes Capitel.

Eigenschaften und Verhalten der unterchlorigsauren Salze und des Chlorkalks.

Die Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff, dem ihm in chemischer Beziehung so nahe stehenden Elemente, ist sehr gering und eine directe Vereinigung beider Stoffe nicht zu bewirken. Auf indirectem Wege dagegen kann man allerdings eine ganze Reihe von Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff (Anhydride der Chlorsäuren) und solche zugleich mit Wasserstoff (die Chlorsäuren selbst) darstellen. Von diesen interessirt uns hier zunächst nur die unterchlorige Säure, HOCl, und deren Anhydrid, ClOCl. Für Laboratoriumszwecke erhält man diese im reinen Zustande durch die Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd. Viel wichtiger ist aber der Umstand, daß mit wässerigen Alkalien und alkalischen Erden (oder den etwas Feuchtigkeit enthaltenden Hydraten derselben) das Chlor unterchlorigsaure Salze (Hypochlorite) giebt. Wenn das Chlor nicht im Ueberschuß ist, so bildet sich aus den Alkalihydraten Chlormetall und unterchlorigsaures Salz; bei überschüssigem Chlor aber entsteht Chlormetall und freie unterchlorige Säure. Ersteres nach der Gleichung:



$$2\,KOH + 2\,Cl = KOCl + KCl + H_2O.$$

Letztere nach der Gleichung: $KOH + 2\,Cl = KCl + HOCl$. Nach Blomstrand (bei Gmelin-Kraut **1**, [2], 353) bildet sich übrigens zuerst Kalium-

hypochlorit und Salzsäure: $KOH + 2 Cl = KOCl + HCl$; die entstehende Salzsäure bindet dann ein zweites Molecül Kali. Nach Williamson (a. a. O.) nimmt Kalilauge beim Uebersättigen mit Chlor und Schütteln an der Luft $1\frac{1}{2}$ At. Chlor auf; die bleichende Flüssigkeit enthält keine an Kali gebundene unterchlorige Säure, aber hält bereits Chlorsäure oder chlorsaures Kalium. Barytwasser mit Chlor gesättigt, dann mit Luft geschüttelt, hat 4 At. Chlor aufgenommen und bildet Chlorbarium und freie unterchlorige Säure, ($Ba(OH)_2 + 4 Cl = BaCl_2 + 2 HOCl$); aber kein unterchlorigsaures Barium, da Kohlensäure die Lösung nicht fällt und Silbernitrat einen weißen, nicht, wie mit unterchlorigsauren Salzen, einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Das anfangs jedenfalls entstehende unterchlorigsaure Salz muß also durch später hinzugetretenes Chlor völlig zersetzt worden sein ($Ba(OCl)_2 + 4 Cl + 2 H_2O = BaCl_2 + 4 HOCl$). Nach Konigel-Weisberg (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 346; 511) wird trockenes Bariumhydroxyd von trockenem Chlorgas nicht afficirt. Bei Gegenwart von Wasser nimmt 1 BaO bis 2 Cl auf; etwa gebildetes unterchlorigsaures Salz zerfällt aber sogleich in chlorsaures Salz und Chlormetall, welche die Endproducte bilden. Ganz ebenso verhält sich Strontian. Die Einwirkung des Chlors auf Kalkhydrat ist jedenfalls eine complicirte und wird später beim Chlorkalk näher erörtert werden.

Wird Chlor durch Wasser geleitet, in welchem fein vertheilte Kreide suspendirt ist, so löst sich diese als Chlorcalcium unter Entweichen von Kohlensäure und Bildung von wässeriger unterchloriger Säure, welche sich abdestilliren läßt (Williamson; Kolb; die Gleichung muß sein: $CaCO_3 + H_2O + 4 Cl = CaCl_2 + CO_2 + 2 HOCl$. Uebrigens wandelt sich unter solchen Umständen die unterchlorige Säure sehr rasch in Chlorsäure um). Chlor in die Lösung von kohlensauren Alkalien geleitet, erzeugt Chlormetall, daneben nach Einigen freie unterchlorige Säure, nach Anderen unterchlorigsaures Salz. Die unterchlorige Säure vermag aus kohlensauren Salzen unter keinen Umständen Kohlensäure auszutreiben, außer durch eigene Zersetzung, bewirkt daher in einer Sodalösung kein Aufbrausen (dem widerspricht Wolters, Wagner's Jahresber. 1874, S. 347) und keine Ausscheidung von Bicarbonat; sie bewahrt in Gegenwart von kohlensauren Alkalien ihren Geruch und ihre Bleichkraft unverändert. Leitet man nur so viel Chlor durch eine Sodalösung, daß kein Aufbrausen erfolgt, so erhält man eine blaßgelbe Flüssigkeit von schwachem Geruche nach Chlor, welche Curcumapapier erst röthet, dann entfärbt; sie verliert beim Kochen kaum etwas von ihrer Bleichkraft, bedeutend dagegen beim Abdampfen zur Trockne, um so mehr, je schneller dies erfolgt. Uebersättigt man Sodalösung mit Chlor, so erhält man eine gelbe, stark bleichende Flüssigkeit, welche, in dünner Schicht an warmer Luft verdunstet, einen Rückstand läßt, der Curcuma erst bräunt, ehe er es entfärbt, also trotz des überschüssigen Chlors noch Natriumcarbonat enthält. Beim Kochen entwickelt die Flüssigkeit Chlor, entfärbt sich und läßt beim Verdunsten Chlornatrium, chlorsaures und wenig kohlensaures Natrium (auszügl. aus Gmelin-Kraut 1, [2], 353).

Nach Austen (Chem.-Ztg. 1889, Rep. 115) reagirt Chlorkalklösung mit Natriumbicarbonat nach der Gleichung:



$$Ca(ClO)_2 + NaHCO_3 = CaCO_3 + NaOCl + HOCl$$



$$NaOCl + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + HOCl.$$

Man hat also hier eine freie Mineralsäure in alkalischer Lösung. Beim Kochen zersetzt sich die unterchlorige Säure in Salzsäure und Sauerstoff, wobei die erstere Natriumcarbonat zersetzt, so daß ein Gemisch von CO_2 und O entweicht. Beim Kochen von Natriumhypochloritlösung entweicht kein Sauerstoff, wohl aber, wenn zuvor reines Kohlensäuregas durchgeleitet wurde.

Nach Phipson (Compt. rend. 86, 1196) wirkt Schwefelwasserstoff auf Chlorkalk in der Art, daß der Geruch des ersteren verschwindet, während Chlorgeruch auftritt und freier Schwefel sichtbar wird. Wahrscheinlich entsteht zuerst unterchlorige Säure, welche mit H_2S unter Freiwerden von Cl und S reagirt.

Das Anhydrid der unterchlorigen Säure, Cl_2O, ist blutroth, von heftigem, chlorähnlichem Geruche, siedet bei 19 bis 20° und zersetzt sich sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, oft unter Explosion. Wasser absorbirt bei 0° über 200 Vol. des Gases, wobei sich das Hydrat HOCl bildet. Die wässerige Säure läßt sich darstellen, wie oben, durch Einleiten von Chlorgas in in Wasser suspendirte Kreide und Destilliren, oder durch Schütteln von Chlorgas mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, oder durch unvollständige Sättigung von Chlorkalk mit sehr verdünnter Salpetersäure und Destilliren. Die concentrirte wässerige Säure hat den Geruch des Gases und heftigen Geschmack; sie wirkt höchst ätzend auf die Haut. An der Luft verflüchtigt sie sich größtentheils. Die concentrirte Säure entwickelt beim Erwärmen röthlichgelbes Gas, die verdünnte bei 100° nur wenig Gas, viel mehr bei Zusatz von Calciumnitrat oder Phosphorsäure; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in Chlor, Unterchlorsäure und wenig Sauerstoff. Die wässerige Säure zersetzt sich langsam, selbst im Dunklen, um so schneller, je concentrirter und wärmer sie ist; concentrirte Säure hält sich selbst mit Eis umgeben nur wenige Tage; sie giebt dabei Chlor und Chlorsäure; am Lichte geht die Zersetzung viel schneller vor sich. Die wässerige Lösung läßt sich durch fractionirte Destillation concentriren, wobei die stärkere Säure zuerst übergeht; doch entstehen auch hierbei Chlor, Sauerstoff und Chlorsäure, namentlich aus concentrirter Säure.

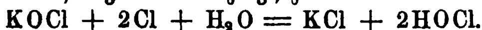
Die Lösung der unterchlorigen Säure ist ein ungemein kräftiges Oxydationsmittel, welches viele Metalle zu dem Maximum ihrer Oxydationsstufen oder Chlorirungsstufen löst; auch wirkt sie zersetzend auf viele organische Verbindungen.

Die unterchlorigsauren Salze (Hypochlorite) lassen sich bei den Alkalien, der Magnesia, dem Zinkhydroxyd und Kupferhydroxyd direct durch Zusammenbringen mit wässeriger HOCl darstellen. Die Lösungen lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ohne Zersetzung eintrocknen, wenn sie überschüssiges kohlensaures Salz enthalten. Weit häufiger erhält man Hypochlorite, gemischt mit Chlormetallen, indem man zu den in Wasser gelösten Alkalien, Erdalkalien oder zu der Magnesia bei niedriger Temperatur nicht mehr als die äquivalente Menge von Chlor treten läßt. Zu hohe Temperatur oder Ueberschuß von Chlor bewirken Zersetzung (s. u.). Man sah früher die hierbei entstehenden in Lösung befindlichen Körper für directe Verbindungen von Chlor mit den Alkalien rc. an (z. B. Na_2OCl_2; $CaOCl_2$); schon Berzelius sprach sie aber 1808

für ein Gemenge von Chlormetall und den Salzen einer unter der Chlorsäure stehenden Säure des Chlors an, und seit Balard's Entdeckung der unterchlorigen Säure gelten sie allgemein als Gemenge von Chlormetall und unterchlorigsaurem Salz (z. B. $NaCl + NaOCl$; $CaCl_2 + CaO_2Cl_2$). Bei dem festen Chlorkalk ist die Sache anders, worüber später mehr.

Die unterchlorigsauren Salze, $MOCl$, schmecken ätzend und schrumpfend, erzeugen auf der Haut keine weißen Flecken und riechen in Berührung mit organischen Stoffen eigenthümlich fade. Daß ihr gewöhnlicher Geruch nicht, wie man meist anführt, von freier unterchloriger Säure herrühren kann, werden wir später sehen. Sie entwickeln im Dunklen bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Sauerstoff; im Tageslichte und noch schneller im Sonnenlichte zersetzen sich die Lösungen der alkalischen Hypochlorite in Chlormetall, chlorigsaures und chlorsaures Salz, unter Entwickelung von Sauerstoff. Chlorkalklösung, in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, entwickelt besonders im Lichte allmälig Sauerstoff und hinterläßt Chlorcalcium; im directen Sonnenlichte bildet sich auch chlorigsaures Salz und ein wenig chlorsaures Salz. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung, ja bei nicht stark vorwaltendem Alkali schon beim Erhitzen im Vacuum, zersetzen sich die alkalischen Hypochlorite, meist unter Entwickelung von Sauerstoff, in Chlormetall und chlorsaures Salz. Mit überschüssigem Alkali dagegen lassen sich alkalische Hypochlorite selbst bei 50^0 zur Trockne verdampfen, ohne in Chlormetall und chlorsaures Salz zu zerfallen; der Rückstand wirkt noch stark bleichend. Chlorkalklösungen verwandeln sich bei längerem (vielstündigem) Kochen in Chlormetall und chlorsaures Calcium; dabei entweicht kein Sauerstoff, wenn die Lösung im Cubikcentimeter nur 16 mg CaO_2Cl_2 enthielt, dagegen bei Lösungen von 22, 32 und 48 mg CaO_2Cl_2 pro Cubikcentimeter erhält man nur 80,5, 48,4 und 43,8 Proc. $Ca(ClO_3)_2$, weil diese Sauerstoff verlieren (Schlieper, Ann. Chem. Pharm. **100**, 171; Wagner's Jahresber. 1857, S. 107). Schon Gay-Lussac und Mitscherlich bemerkten, daß die Sauerstoffentwickelung beim Kochen von Chlorkalklösungen durch Zusatz von Braunsteinpulver, Eisenhydroxyd, Kupferoxyd 2c. beträchtlich gesteigert wird, ohne daß diese Substanzen selbst zersetzt werden. Fleitmann (Ann. Chem. Pharm. **134**, 64) bemerkte, daß concentrirte Chlorkalklösungen durch eine Spur von Kobalthyperoxyd beim Erwärmen vollständig in Chlorcalcium und Sauerstoff zerlegt werden, und man hat dies seitdem oft zur Sauerstoffdarstellung benutzt. Auch verschiedene andere Körper wirken in dieser Weise (s. Gmelin-Kraut **1**, [2], 359).

Bemerkenswerth für die Praxis ist namentlich auch die Einwirkung von überschüssigem Chlor bei gewöhnlicher Temperatur auf Hypochlorite. Es wird dadurch aus ihnen freie unterchlorige Säure erzeugt, z. B.



$$KOCl + 2Cl + H_2O = KCl + 2HOCl.$$

Auch beim Chlorkalk tritt dieses Verhalten ein, und man kann die freie unterchlorige Säure durch Destillation nachweisen. Dabei entsteht nach Balard schon bei gewöhnlicher Temperatur chlorsaures Salz, nach Martens und Kolb aber sehr wenig oder keines (vergl. meine eigenen Versuche im Capitel: Chlorsaure Salze). Dagegen steht es fest, daß der Uebergang der Hypochlorite in Chlorate durch Erhitzen sehr beschleunigt wird, wenn überschüssiges Chlor zu-

gegen ist, und da sich eben unter solchen Umständen, wo sich durch den Chlorüberschuß freie unterchlorige Säure bildet, eine Temperaturerhöhung kaum vermeiden läßt, so stellt sich dabei fast immer eine Bildung von Chlorsäure, und zwar häufig in überwiegendem Maße, ein.

Die unterchlorigsauren Salze wirken ähnlich oxydirend, wie die freie Säure, und verwandeln die meisten niedrigeren Metalloxyde in die höchsten Oxydationsstufen. Sie zerstören organische Farbstoffe und Riechstoffe und tödten organische Lebewesen; daher wirken sie bleichend und desinficirend, jedoch bei völligem Ausschluß anderer Säuren nur langsam und in geringem Verhältnisse. Jedenfalls können aber schon die Hypochlorite als solche eine oxydirende, und mithin bleichende Wirkung ausüben, auch ohne daß HOCl oder Cl frei wird, z. B.:



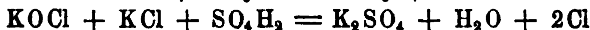
$$CaS + 2Ca(OCl)_2 = CaSO_4 + 2CaCl_2.$$

Man kann in der That auch in geschlossenen luftfreien Gefäßen Gewebe oder Papierzeug vollkommen mit Chlorkalk bleichen. Weit leichter ist freilich die oxydirende und bleichende Wirkung der Hypochlorite durch Beihülfe von Säuren, selbst den schwächsten, zu erreichen.

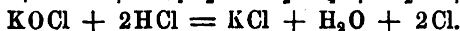
Schon Kohlensäure bewirkt eine kräftige Wirkung in jener Beziehung, da sie, sowie die anderen Säuren, unterchlorige Säure frei macht. Wenn Kohlensäure auf Chlorkalk in Lösung oder angefeuchtet wirkt, so wird die unterchlorige Säure frei und aller an diese gebundene Kalk wird als Carbonat gefällt. Eine ungenügende Menge von Schwefelsäure oder Salpetersäure bewirkt ebenfalls die Entwickelung von unterchloriger Säure aus den Hypochloriten; aber Salzsäure oder eine das Chlormetall unter Abscheidung derselben zerlegende Säure entwickeln aus der frei gewordenen unterchlorigen Säure Chlor, und dasselbe geschieht natürlich, wenn von vornherein ein genügender Ueberschuß der starken Säure zugesetzt wird:



$$KOCl + NO_3H = KNO_3 + HOCl$$



$$KOCl + KCl + SO_4H_2 = K_2SO_4 + H_2O + 2Cl$$



$$KOCl + 2HCl = KCl + H_2O + 2Cl.$$

(Obige, größtentheils aus Gmelin-Kraut auszüglich entnommene Angaben über die Reactionen der unterchlorigen Säure und ihrer Salze müssen durch die unten folgenden Untersuchungen der letzten Jahre ergänzt werden.)

Die Einwirkung des Salmiaks auf Chlorkalk ist von Salzer untersucht worden (Polyt. Journ. **230**, 418). Diese beiden Substanzen liefern schon im trockenen Zustande zusammengeschüttelt ein explosives Gas; wahrscheinlich entsteht unterchlorigsaures Ammoniak. Völlig reiner und möglichst gesättigter Chlorkalk (von 38 Proc.) entwickelt mit Salmiak kein freies Ammoniak, sondern erst wenn er feucht geworden ist; dies scheint zu beweisen, daß darin kein freier Kalk vorhanden ist. Nach dem Anreiben mit der 100fachen Menge Wasser und Zusatz von vollkommen neutraler Salmiaklösung im Ueberschuß entsteht bei 38 Proc. Chlorkalk eine vollkommen klare, neutrale, nicht bleichende Flüssigkeit, welche unter Gasentwickelung allmälig saure Reaction annimmt.

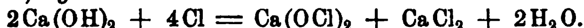
Das einzige in krystallisirtem Zustande erhaltene unterchlorigsaure Salz ist dasjenige des Calciums, welches Kingzett beschrieben hat (Chem.

News 31, 113; 32, 21). Er ließ eine filtrirte Chlorkalklösung in einer Kältemischung gefrieren, und die entstandene feste Masse auf einem Filter aufthauen, wodurch er federähnliche, fast 25 mm lange Krystalle erhielt; auch durch Stehenlassen der Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkali erhielt er diese Krystalle. Sie sind sehr unbeständig und verlieren an der Luft Chlor oder unterchlorige Säure. Nach Kingzett's Analysen wären sie $Ca(OCl_2) + 4H_2O$; doch sind die Analysen nicht genau genug stimmend, um mit voller Sicherheit zu behaupten, daß obige Formel richtig sei, und dieses „krystallisirte Calciumhypochlorit“ müßte jedenfalls noch näher untersucht werden, ehe man den bestimmten Schluß auf seine Existenz ziehen könnte. Kingzett macht darauf aufmerksam, daß dieses Product vor dem Chlorkalk den großen Vorzug besitze, in Wasser völlig löslich zu sein und das bleichende Chlor in kleinerem Volumen zu enthalten; aber diese Vorzüge kommen bei der ungemein geringen Beständigkeit des Salzes wenig in Anschlag, und zudem erklärt sich Kingzett selbst außer Stande, eine technisch brauchbare Methode für dessen Herstellung anzugeben.

Der Chlorkalk.

Wir haben in Obigem zwar schon oft den Chlorkalk und dessen Reactionen erwähnt; diese beziehen sich jedoch größtentheils auf die Lösungen desselben, in welchen man fast allgemein Calciumhypochlorit neben Chlorcalcium annimmt. Auch das durch Absorption von Chlor durch Kalkmilch entstehende Product (flüssiger Chlorkalk) verhält sich ganz ebenso. Dagegen muß das durch Absorption von Chlor durch Kalkhydrat gewonnene feste Product, der eigentliche Chlorkalk, einer besonderen Betrachtung unterzogen werden, da die Ansichten über seine Constitution weit auseinander gehen.

In der ersten Zeit nach der Entdeckung des Chlorkalks stellte man sich denselben einfach als eine Verbindung von Chlor mit Kalk vor, nach neuerer Bezeichnung also $= CaOCl_2$. Balard jedoch kam 1835 (Ann. chim. Phys. [2] 57, 225) nach Entdeckung der unterchlorigen Säure und in Folge seines Studiums der alkalischen Hypochlorite zu der Ueberzeugung, daß der Chlorkalk eine Verbindung oder eine Mischung in äquivalenten Verhältnissen von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium sei, also $CaO_2Cl_2 + CaCl_2$, gemischt mit einem Ueberschusse von Kalkhydrat. Durch eine Untersuchung von Gay-Lussac vom Jahre 1842 (Ann. chim. Phys. [3] 5, 273) wurde die Formel von Balard durch neue Gründe bestätigt, und längere Zeit nahm man fast allgemein an, daß nicht nur die Lösungen des Chlorkalks, sondern auch der feste Chlorkalk ein solches Gemenge vorstelle. Für die Bildung des Chlorkalks hatte man dann die einfache Gleichung:



$$2Ca(OH)_2 + 4Cl = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Diese Ansicht wurde jedoch durch zwei Umstände erschüttert, welche man auf die Länge nicht übersehen konnte, nämlich erstens, daß sich freies Chlorcalcium in dem Chlorkalk nicht entfernt in so großen Mengen durch Zerfließlichkeit, Auflöslichkeit in Alkohol 2c. im Chlorkalk nachweisen ließ, als es jene Formel fordert, zweitens daß jene Formel den notorischen Umstand nicht erklärte, daß fester

Chlorkalk ohne eine gewisse Menge freien Kalkhydrats nicht zu erhalten war. Daraus ging nun eine Reihe von anderen Formeln hervor.

Diese, sowie die auf sie bezüglichen Untersuchungen bis zum Jahre 1880 sind in der 1. Aufl. d. B., Bd. II, S. 710 bis 722, ausführlich erörtert worden, und sei hier darauf nur hingewiesen, da jene früheren Abhandlungen nur noch historisches Interesse haben, seitdem nachgewiesen worden ist, daß man Chlorkalk mit erheblich weniger freiem Kalkhydrat darstellen kann, als irgend eine jener Formeln verlangte, und daß dieses Kalkhydrat jedenfalls nur auf mechanischem Wege, durch Umhüllung mit der eigentlichen bleichenden Verbindung, der Chlorirung entgeht, was übrigens Bolley schon 1859 behauptet hatte.

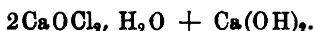
Es seien daher hier nur einige jener irrigen, auf Grund der Anwesenheit von freiem Kalk construirten Formeln ohne weitere Erörterung angeführt.

Fresenius (Ann. Chem. Pharm. **98**, 317):



$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2, 2CaO + 4H_2O.$$

Kolb (Compt. rend. **65**, 530):



$$2CaOCl_2, H_2O + Ca(OH)_2.$$

Stahlschmidt (Polyt. Journ. **221**, 243 und 335):



$$2CaHClO_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

(Dem $CaHClO_2$ giebt er die Structur: $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{-OH}{-OCl}$).

Dagegen hielten auch früher viele Chemiker an der Formel $CaOCl_2$ fest, gaben ihr aber sehr verschiedene Deutung, so Millon und Muspratt: $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{-O}{-Cl_2}$; Odling (in seinem Handbuche der Chemie, aber ohne irgend welche Begründung dafür zu geben: $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{-Cl}{-OCl}$; Göpner (Polyt. Journ. **209**, 204): $(CaO)Cl_2$; ähnlich auch Richters und Juncker (Polyt. Journ. **211**, 31) und Wolters (Journ. f. prakt. Chem. [2] **10**, 128), nach dem sogar die Chlorkalklösung anfangs noch $CaOCl_2$, nicht Hypochlorit und Chlorid, enthält; diesem schließt sich Opl an (Polyt. Journ. **215**, 33). Auch O'Shea (Journ. Chem. Soc. **43**, 410) hält die Odling'sche Formel für die richtige.

Ausgedehnte Untersuchungen über Chlorkalk und dessen Constitution sind von mir selbst mit verschiedenen meiner Schüler unternommen worden, worüber hier ganz kurz berichtet sei.

Lunge und Schäppi (Polyt. Journ. **237**, 63; ferner Chem. Ind. 1881, S. 289) fanden, daß vollständig trockenes Chlor schon auf Kalk mit nur 6,5 Proc. Wassergehalt wirkt und dabei ein Product mit 9,06 Proc. bleichendem Chlor ergiebt. Mit steigendem Wassergehalte des Kalks stieg seine Aufnahmefähigkeit für Chlor; bei 24,0 Proc. H_2O erhielt man Chlorkalk von 40,71 Proc., bei 27,8 Proc. H_2O solchen von 43,13 bis 43,42 Proc. bleichendem Chlor. Bei weiter steigendem Wassergehalte des Kalks sinkt die Procentigkeit des Chlorkalks langsam; doch bekommt man selbst bei 31,8 Proc. H_2O im Kalk noch 36,85 Proc. bleichendes Chlor. Feuchtes Chlor, auf trockenes Kalkhydrat (mit ca. 24 Proc. Wasser) geleitet, giebt auch noch gute Chlorkalke von 38 bis 42 Proc. Der

stärkste Chlorkalk wird immer erzielt, wenn die Gesammtfeuchtigkeit im Chlor und im Kalk (beim letzteren über die zur Bildung von Hydrat nöthigen 24,3 Proc. hinaus) etwa 4 Proc. beträgt; also bei ganz trockenem Chlor soll der Kalk circa 28 Proc. Wasser enthalten, bei feuchtem Chlor aber weniger.

(In der That wird in Außig im Sommer der Kalk mit 24,5 bis 25 Proc., im Winter aber, wo in den 60 m langen Leitungsröhren das Chlor mehr Feuchtigkeit abgiebt, mit 25,5 Proc. H_2O in die Kammern gegeben, und dies durch tägliche Analysen controlirt. Wir machten schon damals auf den Vortheil aufmerksam, den die Anwendung von ganz trockenem Chlor bei der dann möglichen genauen Regulirung des Wassergehalts im Kalk ergeben würde.)

Feuchte Luft von 80° entzieht dem Chlorkalk viel Sauerstoff, aber kein Chlor, indem viel Chlorid und Chlorat entsteht; trockene Luft entzieht ihm auch Sauerstoff, spaltet aber außerdem auch direct Chlor ab. Kohlensäure wirkt trocken wenig oder gar nicht, im feuchten Zustande treibt sie aber bei 70° den größten Theil des Chlors (29,58 Proc. von 34 Proc., die in dem Muster enthalten waren) aus, während sie natürlich auf Chlorcalcium gar nicht wirkt. Daher kann im Chlorkalk nicht fertig gebildetes $CaCl_2$ als wesentlicher Bestandtheil vorhanden sein, und ist Odling's Formel, Cl—Ca—OCl, als richtig anzunehmen.

Das Wasser im Chlorkalk kann man größtentheils schon bei 150° austreiben; einige Procente erst bei Rothgluth. Stärkster Laboratoriums-Chlorkalk gab ca. 17 Proc., schwächerer Handels-Chlorkalk $20^1/_2$ Proc. Wasser. Die Analyse eines sehr guten Laboratorium-Chlorkalks zeigte:

39,89	Proc.	CaO,
43,13	„	bleichendes Chlor,
0,29	„	Chlorid-Chlor (entsprechend 0,07 O),
17,00	„	H_2O (direct bestimmt),
0,42	„	CO_2,
100,73	Proc.,	abzüglich 0,07 Proc. für Sauerstoff.

Hieraus kann man folgende Zusammensetzung ableiten:

$2CaOCl_2, H_2O$	82,65
$CaCO_3$	0,95
$CaCl_2$	0,44
$Ca(OH)_2$	6,80
Wasser (durch Differenz)	9,16
	100,00

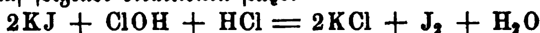
Bei diesem geringen Ueberschusse von Kalk kann man denselben nicht in die Formel des Chlorkalks aufnehmen, und muß ihn durch die (übrigens in jeder Beziehung plausible) Annahme erklären, daß die gebildete bleichende Verbindung stets einen gewissen Theil des Kalks mechanisch umhüllt und das Chlor nicht dazu bringen läßt.

Bei den Versuchen über die zur Chlorkalkbildung tauglichste Temperatur zeigte es sich, daß schon bei 0° ein 20proc. Chlorkalk entstand. Bei trockenem

Chlor waren die Abweichungen zwischen 10 und 60° nicht sehr erheblich; noch bei 60° wurde Chlorkalk von 40½ Proc., bei feuchtem Chlor solcher von 39½ Proc. erhalten; über 60° aber nahm der Gehalt schnell ab. Der stärkste Chlorkalk (42½ Proc. bei trockenem, 41 Proc. bei feuchtem Chlor) wurde bei 40 bis 45° erhalten; auch sank der Gehalt des bei dieser Temperatur bereiteten Chlorkalks bei zweimonatlicher Aufbewahrung nur auf ca. 39 Proc., was ganz normal ist.

Der beim Auflösen des Chlorkalks bleibende Rückstand wurde als wesentlich aus $Ca(OH)_2$ bestehend gefunden; die letzten Antheile von bleichendem Chlor waren jedoch daraus nicht auszuwaschen. Bei sehr gutem Laboratoriums-Chlorkalk (43 Proc. bleichendem Chlor) beträgt das Kalkhydrat nur 6,2 Proc.

Viele Versuche wurden von uns angestellt über das Verhalten von Chlorkalklösungen gegen Säuren. Da es sich hier häufig darum handelte, unterchlorige Säure neben freiem Chlor zu bestimmen, und die von Früheren dafür angewendeten Methoden zu wünschen übrig ließen, so arbeitete ich eine sehr einfache Methode aus, die sich auf folgende Reactionen stützt:



$$2KJ + ClOH + HCl = 2KCl + J_2 + H_2O$$



$$2KJ + Cl_2 + HCl = 2KCl + J_2 + HCl.$$

Das heißt: bei Zusatz von Jodkalium und Normalsalzsäure wird im Falle der unterchlorigen Säure je ein Molecül HCl auf ein Molecül HOCl neutralisirt, während im Falle von freiem Chlor die Salzsäure unverändert bleibt. Man titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat, und mißt dann die Acidität auf bekanntem Wege. Da HOCl doppelt soviel $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat als $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure braucht, so wird, wenn ein Ueberschuß von letzterer gegenüber diesem Verhältniß gefunden wird, entsprechend viel freies Chlor neben HOCl vorhanden sein. Nach dieser Methode wurde nun das Verhalten von starken Mineralsäuren und Kohlensäure zu Chlorkalklösungen studirt (über die Einwirkung von CO_2 auf trockenen Chlorkalk vergl. oben). Es stellte sich heraus, daß selbst von den starken Säuren, wenn sie nicht im Ueberschusse vorhanden waren, primär nur HOCl gebildet wurde, ebenso natürlich von CO_2. Frisch gefälltes Calciumcarbonat wurde von freier unterchloriger Säure nur theilweise zersetzt; ein Theil des letzteren destillirt unverändert über. Beim Kochen der Lösung von unterchloriger Säure giebt diese nur ganz unbeträchtliche Mengen von Sauerstoff ab.

Gegen die Odling'sche Formel wendete sich Kraut (Ann. Chem. **214**, 354) mit der Behauptung, daß das einwerthige Lithium, bei dem eine der Odling'schen analoge Formel nicht möglich ist, sich gegenüber Chlor genau wie Kalk verhalte; bei 0° werde es nicht angegriffen, bei Gegenwart von etwas Wasser werde nicht so viel Chlor aufgenommen als dem Lithium entspricht, sondern nur ⅔ dieser Menge, und die bleichende Verbindung, welche also nothwendigerweise ⅓ überschüssige Basis enthält, werde durch Kohlensäure ebenso wie Chlorkalk zersetzt. Letzteren müsse man sich als ein Gemenge von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium vorstellen, welches durch Einwirkung von 4 Cl auf $3Ca(OH)_2$ entstehe, und welches durch Kohlensäure in der Art zersetzt werde, daß aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure frei werde, welche letztere dann das Chlorcalcium durch

gemeinschaftliche Reaction mit Kohlensäure zersetzt: $CaCl_2 + Cl_2O + CO_2 = CaCO_3 + 4Cl$.

Kraut's (nur auf wenige Versuche zweier seiner Schüler gestützte) Behauptungen wurden durch eine ausgedehnte Arbeit von Lunge und Naef (Ann. Chem. **219**, 129; Auszug Berl. Ber. 1883, S. 840) in allen Stücken widerlegt. Sie zeigten, daß Kraut's angebliche „gemeinschaftliche" Reaction von Cl_2O mit CO_2 nur eine Vermengung zweier aufeinander folgender Vorgänge ist. Unterchlorige Säure wirkt auf reines Chlorcalcium unter Bildung eines Chlorkalks, der sich von dem gewöhnlichen dadurch unterscheidet, daß er nicht überschüssigen Kalk, sondern überschüssiges Chlorcalcium enthält; der Vorgang ist: $CaCl_2 + Cl_2O = CaOCl_2 + Cl_2$. Aus Chlorkalk treibt die Kohlensäure immer nur diejenige Menge von Chlor aus, die nach der Theorie $Cl{-}Ca{-}OCl + CO_2 = CaCO_3 + 2Cl$ zu erwarten ist. Die Analyse der Gase zeigte immer nur eine Spur Cl_2O neben dem Chlor, während man nach Kraut's Theorie bedeutende Mengen des ersteren finden müßte. Ganz falsch sind die von Kraut's Schülern gemachten Versuche über Lithion, sowie seine darauf gestützten Berechnungen. Man kann nicht nur 66 Proc., sondern 88 Proc. des Lithions durch Chlor in ein Chlorlithion umsetzen, das sich dann aber völlig verschieden vom Chlorkalk verhält, nämlich durch Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur äußerst wenig angegriffen wird, wobei übrigens das fortgehende Gas ziemlich viel Cl_2O neben Chlor enthält. Umgekehrt geben die zweiwerthigen Metalle Strontium und Barium dem Chlorkalk in jenen Beziehungen durchaus analoge Producte. Gerade hierdurch wird eine neue Stütze für die Ansicht gewonnen, daß der Chlorkalk eine Verbindung $Cl{-}Ca{-}OCl$, dagegen das Chlorlithion ein Gemisch von $LiOCl$ und $LiCl$ ist, im Einklange damit, daß bei einem einwerthigen Metall eine Verbindung obiger Art gar nicht entstehen kann.

Auf die Arbeit von Lunge und Naef antwortete Kraut (Ann. Chem. **221**, 108) in äußerst heftiger Weise, ohne aber irgend neue Thatsachen beizubringen. Auch alle seine diesmaligen Behauptungen wurden von mir (ebend. **223**, 106) vollständig widerlegt.

Eine mit den crassesten Fehlern behaftete Arbeit von Dreyfus (Bull. Soc. Chim. **41**, 600), der sich für Stahlschmidt's Formel aussprach, ist von mir mit Schoch (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 1474) ad absurdum geführt worden.

Mijers (Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**, 76) will dem Chlorkalk die Formel $Cl_2Ca(OH)_2$, also die eines Hydrats der Odling'schen Formel, geben, was er für eine große neue Entdeckung hält, und bestreitet dabei einige meiner früheren, auf Versuche gestützten Behauptungen, ohne den Schatten eines Beweises dafür zu geben. In Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 311, habe ich die Werthlosigkeit seiner Arbeit dargelegt; ein sehr schwächlicher Versuch von Mijers zu ihrer Vertheidigung, der eigentlich ein vollständiger Rückzug war (ebend. 3, 186), ist von mir (ebend. 3, 352) zurückgewiesen worden.

Da die Behauptung aufgestellt worden ist (zuerst von Persoz), daß der unlösliche Rückstand des Chlorkalks eine eigene bleichende Verbindung enthalten müsse, welche auf die Pflanzenfaser stärker zerstörend wirke, als die klare

Lösung des Chlorkalks, so habe ich diesen Gegenstand von F. Hodges untersuchen lassen. Es stellte sich heraus, daß es eine solche unslösliche Verbindung gar nicht giebt, oder daß sie jedenfalls bei längerem Waschen in Lösung geht, und diese Lösung sich stets wie gewöhnliche Chlorkalklösung verhält. Die angebliche schädigende Wirkung des unlöslichen Rückstandes ließ sich durchaus nicht constatiren, und man muß annehmen, daß der in der Praxis auftretende Schaden nur dadurch entsteht, daß feine Chlorkalktheilchen sich in den Fasern festsetzen und dort local ganz concentrirte Lösungen bilden, durch welche die Cellulose in Oxycellulose übergehen kann.

Hutchinson (Engl. Pat. Nr. 13504, 1890) will den Rückstand von der Erzeugung von Chlorkalklösung (oder von Aetznatronlaugen) mit einer Lösung von Natriumcarbonat behandeln, um den darin befindlichen Kalk zur Darstellung von Aetznatron zu verwenden; den jetzt bleibenden Rückstand soll man durch eine Filterpresse abscheiden, waschen, trocknen und wieder zu Aetzkalk brennen. [Unsinn.]

Eine umfassende Untersuchung über die Wirkung von Metalloxyden auf die Hypochlorite der Alkalien und des Kalks ist von Blattner angestellt worden (Bull. soc. chim. du Nord, 1892, p. 58 ff.). Die frisch gefällten Metalloxydhydrate wurden bei gewöhnlicher Temperatur 15 bis 20 Tage in Berührung mit den Reagentien gelassen, zunächst mit Chlorkalklösung verschiedener Concentration, und täglich titrirt. Die Oxyde von Kobalt, Nickel und Kupfer reduciren schon nach drei Tagen das gesammte active Chlor zu Chlorid. Eisenoxyd wirkt viel langsamer, Manganoxyd und Bleioxyd sehr unbedeutend, Zinkoxyd gar nicht. Die Concentration der Chlorkalklösung macht nicht viel Unterschied. Bei unterchlorigsaurem Natron (Eau de Javel) gruppiren sich die Metalle ganz ebenso. Hier wurden Lösungen nicht nur von verschiedener Concentration, sondern auch von verschiedenem Gehalte an überschüssigem Alkali angewendet. Entgegengesetzt der früheren Annahme zeigte es sich, daß die Stabilität des Eau de Javel nicht mit seiner Alkalinität zunimmt; diese hat nur unbedeutenden, und zuweilen den entgegengesetzten Einfluß. Wichtig ist aber die Concentration. Laugen von 40° Gay-Lussac und alle schwächeren verlieren ihr bleichendes Chlor Tag für Tag in demselben Verhältniß; solche über 40° dagegen doppelt so viel, namentlich in den ersten Tagen; die Zersetzung tritt aber auch hier immer im Verhältniß zu dem Chlorgehalt ein. Im getrockneten Zustande wirken die Metalloxyde viel langsamer, als frisch gefällt im Breizustande. Die regulinischen Metalle wirken ganz analog den Oxyden. Es ist also für technische Zwecke wichtig zu wissen, daß man Kupfer am allerwenigsten mit Bleichlaugen in Berührung bringen darf; Eisen kommt erst weit dahinter, ist aber immer noch recht schädlich, während Blei sehr wenig und Zink gar keine Veränderung der Bleichlauge bewirkt.

Blattner's Untersuchungen über die Rolle des Kupferoxyds gegenüber Chlorkalklösungen geben möglicherweise auch die Erklärung für eine von Gerland (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 25) bemerkte Erscheinung, wonach Bleichflüssigkeit aus dem Deacon-Verfahren sich über 40° C. schnell zersetzte, solche vom Weldon-Verfahren aber nur dann, wenn man in einem Kupfergefäße arbeitete. (Deacon-Chlorkalk enthält immer eine Spur Kupfer, S. 364.)

Analyse des Chlorkalks und der Bleichflüssigkeiten.

Die technische Analyse des Chlorkalks beschränkt sich ausschließlich auf die Ermittelung seines Gehalts an bleichendem (wirksamem) Chlor, die Chlorometrie, und es giebt dafür eine ganze Reihe von Methoden, von denen hier nur die wichtigsten besprochen werden können.

Die erste brauchbare chlorometrische Methode wurde 1835 von Gay-Lussac eingeführt (Ann. Chim. Phys. [2] 60, 225) und bildet noch heute in Frankreich die Grundlage beim Handel mit Chlorkalk. Sie begründet sich darauf, daß freies Chlor in saurer Lösung die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt:



$$As_2O_3 + 4Cl + 2H_2O = As_2O_5 + 4HCl.$$

198 Gew.-Thle. arsenige Säure werden daher durch 142 Gew.-Thle. Chlor in Arsensäure verwandelt; oder 1 Liter Chlor, bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck gemessen, welches dann 3,17344 g wiegt, wird 4,425 g As_2O_3 oxydiren. Diese Menge von arseniger Säure wird also auch von einem bestimmten Volumen einer chlorhaltigen Flüssigkeit oxydirt werden, welches genau so viel Chlor wie 1 Liter Chlorgas enthält. Man macht sich daher eine Normallösung aus 4,425 g reiner arseniger Säure, welche man mit Salzsäure und circa 900 ccm Wasser in der Wärme bis zur vollständigen Auflösung digerirt und dann nach dem Erkalten auf genau 1 Liter verdünnt. Von dem Chlorkalk werden 10 g abgewogen, mit wenig Wasser in einem Porcellanmörser zu einem zarten Schlamm verrieben, dieser aus dem Mörser allmälig in eine Literflasche gespült und auf 1000 ccm verdünnt. Man nimmt nun von der Arsenigsäurelösung 10 ccm mit einer Pipette heraus, färbt sie mit einigen Tropfen Indigsolution (Indigschwefelsäure) blau und setzt von der Chlorkalklösung aus einer Bürette so lange zu, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist. So lange noch arsenige Säure vorhanden ist, nimmt diese das Chlor vorweg in Beschlag, so daß die Indigsolution erst gebleicht wird, sobald die letzte Spur arseniger Säure oxydirt ist. Das verbrauchte Volumen von Chlorkalklösung entspricht nun den 10 ccm Chlor, welche zur Oxydation der angewendeten Arsenigsäurelösung erforderlich waren, und wenn man mit den verbrauchten Cubikcentimetern der Chlorkalklösung in 1000 dividirt, so erhält man die Anzahl von Litern Chlorgas, welche 1 kg des Chlorkalks liefern würde. Man bezeichnet die so erhaltene Zahl als Gay-Lussac'sche Grädigkeit; sie ist die in Frankreich allein übliche. An den meisten anderen Orten hat man die Gay-Lussac'sche Methode aufgegeben; sie liefert ganz verschiedene Resultate, je nach dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen neben einander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, daß die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallsstelle der Chlorlösung immer theilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich (Mohr).

Trotz ihrer Unvollkommenheit, und trotzdem die so viel bessere Penot'sche Methode ebenfalls in Frankreich entstanden ist, scheint dort die Gay-Lussac'sche Methode noch zu herrschen; wenigstens ist sie die in Lehrbüchern von dem Range

von Payen's Précis de chimie industrielle, und Frémy's Encyclopédie chimique (Artikel Chlor von Kolb) auch in den letzten Auflagen allein angeführte Methode.

Die Bezeichnung nach Gay-Lussac'schen Graden, so wenig rationell sie auch ist, wird außer in Frankreich nicht nur in Italien, Spanien rc., sondern oft auch in Deutschland gebraucht, während in England und Amerika ausschließlich nach Gewichtsprocenten an bleichendem Chlor gerechnet wird.

Die außerhalb Frankreichs, also namentlich in England und Deutschland früher allgemein angewendete Methode ist von Graham eingeführt und von Otto verbessert worden. Sie begründet sich darauf, daß Eisenoxydulsalze durch Chlorkalk sich glatt in Eisenoxydsalze verwandeln, und daß man mit Leichtigkeit nachweisen kann, wenn kein Eisenoxydsalz mehr vorhanden ist. Der Vorgang ist dabei:



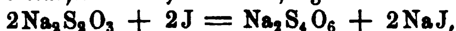
$$2FeO + 2Cl + H_2O = Fe_2O_3 + 2HCl.$$

Man verwendet gewöhnlich zu diesem Zwecke den Eisenvitriol, welchen man nach Otto am besten in Form eines mit Alkohol gefällten feinen Pulvers aufbewahrt, das sich an der Luft viel langsamer als die gewöhnlichen Eisenvitriolkrystalle verändert; doch ist hier wieder auszusetzen, daß das so gefällte Salz nicht genau 7 Mol. Wasser zu enthalten scheint. Das von Mohr so warm befürwortete Eisenoxydul-Ammoniumsulfat ist für diesen Zweck nicht anwendbar, weil, nach Biltz (Wagner's Jahresb. 1871, S. 255; 1874, S. 361), dabei ein Theil des Chlors zur Zersetzung des Ammoniaks dient; besser soll die entsprechende Natriumverbindung $FeNa_2(SO_4)_2$, $4H_2O$ dienen. — Das Moleculargewicht von $2(FeSO_4 + 7H_2O)$ ist 556 und entspricht $2Cl = 71$; also sind 0,5 g Chlor erforderlich, um 3,9 Eisenvitriol zu oxydiren. Dieses Quantum wird abgewogen, in circa 50 ccm Wasser gelöst und mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Ferner wägt man genau 5 g des zu prüfenden Chlorkalks ab, zerreibt ihn mit Wasser aufs Sorgfältigste zu einem feinen Brei und spült diesen in eine in 100 gleiche Theile (z. B. $^1/_2$ ccm) getheilte Meßröhre; mit dem Nachspülwasser wird bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt. Von dieser Chlorkalklösung, welche ganz milchig sein und keine Klümpchen zeigen soll, gießt man unter fortwährendem Umrühren in die vorher bereitete Eisenlösung und prüft von Zeit zu Zeit, ob schon alles Eisen oxydirt ist, indem man mit einem Glasstabe einen Tropfen herausnimmt und ihn zu einem Tropfen reinen, von Ferrocyankalium ganz freien Ferricyankaliums setzt. Wenn darin kein blauer Niederschlag, sondern nur eine braune Färbung entsteht, so ist die Operation beendigt. Man hat dann also gerade so viel Chlorkalk verbraucht, als 0,5 g entspricht, und erfährt mithin den Procentgehalt des Chlorkalks an bleichendem Chlor, wenn man mit den verbrauchten Raumtheilen der Chlorkalklösung (von 5 g Substanz) in $100 \times 10 = 1000$ dividirt. Wenn man also z. B. 29,5 Raumtheile verbraucht hat, so hält der Chlorkalk $\frac{1000}{29,5} = 33,9$ Proc. wirksames Chlor.

Die Graham-Otto'sche Methode ist in keiner Beziehung zu empfehlen. Sie erfordert genaues Wägen, nicht nur des Chlorkalks, sondern auch des Eisensalzes für jede einzelne Operation; es ist nicht leicht, aus 5 g Chlorkalk mit allen

Spülwässern eine wirkliche von allen Klümpchen freie Mischung von nur 50 ccm zu machen; man muß die Bürette öfter schütteln, um die Lösung in demselben Zustande zu erhalten; wenn der richtige Punkt überschritten ist, so giebt es keine Correctur, und man muß wieder von vorn anfangen; endlich hängt man ganz von der Reinheit des angewendeten Eisensalzes ab, wenn man nicht den noch umständlicheren Weg vorzieht, zweimal etwas reinen Eisendraht aufzulösen. Das Verfahren ist daher schon in der Manipulation viel umständlicher und zeitraubender, und verlangt mehr Uebung als das jodometrische oder das Penot'sche. Aber es ist auch bei aller Uebung darin entschieden ungenau, denn es ist beim besten Umrühren nie möglich, ein Entweichen von Chlor beim Eintröpfeln der Chlorkalklösung in die saure Flüssigkeit zu verhüten; man erhält also stets zu niedrige Resultate, und zwar um 1 bis 2 Proc. Eine andere Fehlerquelle ist die, daß anwesendes chlorsaures Salz schon in der Kälte in saurer Lösung auf Eisenvitriol wirkt, wie Wright (Chem. News **16**, 171) gezeigt hat; dasselbe gilt bei ungenügender Vorsicht auch von der Wagner'schen Probe, wobei ebenfalls eine saure Lösung angewendet wird, während die Penot'sche Probe in alkalischer Lösung von der Gegenwart chlorsaurer Salze gar nicht beeinflußt wird.

Eine andere, weit zuverlässigere Methode ist die von Bunsen angegebene jodometrische, welche von R. Wagner bequemer gemacht worden ist, indem er für die Schwefligsäurelösung eine solche von Natriumthiosulfat einführte. Sie beruht darauf, daß Chlorkalk aus einer Jodkaliumlösung bei Zusatz von freier Salzsäure die dem wirksamen Chlor äquivalente Menge Jod ausscheidet, welche in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt; bei Zusatz von Natriumthiosulfatlösung bildet sich Tetrathionat nach der Gleichung:



$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ,$$

wodurch nach völligem Verbrauch des Jods die vorher dunkelbraune, oder durch Stärkekleister gebläute Flüssigkeit entfärbt wird. Man verreibt 10 g Chlorkalk mit Wasser, verdünnt auf 1 Liter, nimmt davon 100 ccm = 1 g Chlorkalk heraus, setzt dazu 25 ccm einer 10procentigen Jodkaliumlösung und Salzsäure bis zur sauren Reaction. Zu der braunen Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette eine Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron (= 24,8 g des krystallisirten Salzes auf das Liter), natürlich unter Umrühren. Die braune Flüssigkeit wird allmälig heller und schließlich farblos, worauf das Ende erreicht ist. Der Uebergang ist ganz scharf und sicher. Die verbrauchten Cubikcentimeter des Thiosulfats, multiplicirt mit 0,355, geben die Procente von wirksamem Chlor in dem Chlorkalk an. — Die Wagner'sche Methode ist sehr bequem und schnell auszuführen, auch bei Abwesenheit von chlorsaurem Salz sehr genau, aber doch nach Mohr bei Anwesenheit dieses Salzes nicht genau, man müßte denn jeden Ueberschuß von Salzsäure auf das Sorgfältigste vermeiden, was schwer hält; das Chlorat wirkt zwar bei Gegenwart von Salzsäure auf Jodkalium, hat aber keine bleichenden Eigenschaften, ist also für den Käufer werthlos. Wagner leugnet, daß bei hinreichender Vorsicht im Zusatze der Salzsäure die chlorsauren Salze irgend welchen Einfluß haben, und Winkler (Polyt. Journ. **198**, 143) hat dieses sowie die Genauigkeit der Methode überhaupt mit Sicherheit nachgewiesen, mit der Einschränkung, daß man nicht nach Wagner's ursprünglichem

Vorschlage die einmal gebrauchte Flüssigkeit zur Ersparniß von Jod mehrmals anwenden dürfe. Auch kommt die Methode durch den Verbrauch eines so kostspieligen Körpers, wie Jodkalium, ziemlich theuer zu stehen, wenn sie in Fabriken oft ausgeführt werden soll; der Vorschlag von Wagner, die entfärbten Lösungen immer wieder zur Auflösung von Jod anzuwenden, da sie ja regenerirtes Jodnatrium enthalten, ist wegen der großen Verdünnung nicht gut thunlich. Nach Mohr soll übrigens diese Methode bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien in Bleichsalzen ungenaue Resultate geben.

Diejenige Methode, welche neuerdings in den (außerfranzösischen) Fabriken und Handelslaboratorien fast allgemein als chlorometrische angewendet wird, und dies wegen ihrer völligen Freiheit von Fehlerquellen und ihrer großen Einfachheit und Leichtigkeit der Ausführung auch durchaus verdient, ist die von Penot angegebene (Journ. prakt. Chem. 54, 59) der Titrirung mit alkalischer Arsenitlösung, während bei Gay-Lussac's Methode eine saure Lösung angewendet wird. Die Reaction ist in beiden Fällen dieselbe; es wird also 1 Mol. arsenige Säure durch 4 At. Chlor in Arsensäure übergeführt; aber die Anwendung der alkalischen Flüssigkeit vermeidet jedes Entweichen von Chlor, und der angewendete Indicator, Jodkalium-Stärkepapier, hat keinen einzigen der der Indiglösung anhaftenden Uebelstände. Man bereitet sich eine Maßflüssigkeit durch Auflösen von $^1/_{40}$ Mol. = 4,95 reiner gepulverter arseniger Säure in dem vierfachen Gewichte reiner Soda oder Bicarbonat und etwa 200 g siedenden Wassers. Weder die arsenige Säure noch die Soda dürfen irgend welche oxydirbaren Schwefelverbindungen enthalten, wenn die Maßflüssigkeit sich halten soll; man wendet daher lieber Bicarbonat an, welches stets frei von Sulfid ist; die arsenige Säure (welche übrigens meist im Handel ganz rein vorkommt, wenigstens diejenige in porcellanartigen Stücken) wird durch anfangendes Sublimiren einer Probe zwischen zwei Uhrgläsern geprüft, wobei das rothe oder gelbe Schwefelarsen zuerst sublimirt und sich leicht bemerkbar macht; auch soll eine kleine Probe, auf Platinblech erhitzt, sich vollkommen verflüchtigen. Wenn die arsenige Säure, welche die angenehme Eigenschaft hat, nicht hygroskopisch zu sein und sich daher leicht genau abwägen zu lassen, in der siedenden Sodalösung vollständig aufgelöst ist, so verdünnt man sie auf ein Liter; sollte beim Auflösen ein ganz unbedeutender Rückstand verbleiben, so muß man vorher filtriren. Sie hält sich selbst in unvollständig gefüllten Flaschen Jahre lang ohne alle Veränderung. — Man bereitet sich ferner Jodkaliumstärkepapier, indem man etwas Stärke mit dem hundertfachen Gewicht Wasser einige Zeit kocht, filtrirt, wenig reines Jodkalium zusetzt, und schwedisches oder anderes dichtes Filtrirpapier damit tränkt.

Zur Ausführung der Operation stellt man eine Chlorkalklösung genau in der oben vorgeschriebenen Weise her, also durch Anreiben mit wenig Wasser in einem kleinen Porcellanmörser, dessen Ausguß mit Talg bestrichen ist, Verdünnen mit mehr Wasser, Nachspülen 2c. Manchmal wird dazu lauwarmes Wasser genommen, was aber nur mit Vorsicht zu thun ist, da warme Lösungen von Chlorkalk schnell verderben. Mohr empfiehlt zu dem Zwecke der Vertheilung des Chlorkalks eine Schüttelflasche mit böhmischen Granaten, bei denen aber das völlig reine Abspülen nicht so leicht zu erreichen ist, als im Porcellanmörser. Als

Grundgemisch nehme ich 7,100 g Chlorkalk, welche auf ein Liter gebracht und wovon für jede Operation 50 ccm = 0,355 g herausgenommen werden; diese würden, wenn sie 100 Proc. Chlor enthielten, von der $^1/_{40}$ Mol. enthaltenden Arsenlösung 100 ccm gebrauchen; die wirklich gebrauchten Cubikcentimeter der Arsenlösung zeigen also ohne alle Rechnung an, wie viel Procent wirksames Chlor in dem Chlorkalk vorhanden war.

Die Ausführung der Operation ist folgende. Man pipettirt 50 ccm der Chlorkalklösung in ein Becherglas und läßt von der Arsenlösung aus einer Quetschhahnbürette unter Umschwenken nicht ganz so viel zulaufen, als man nöthig zu haben glaubt; dann bringt man einen Tropfen der Mischung auf das Jodkalium-Stärkepapier. Je nachdem die entstehende blaue oder (bei großem Ueberschuß von Chlorkalk) rothbraune Farbe stärker oder schwächer ist, läßt man mehr Arsenlösung zulaufen und probirt wieder, bis endlich auf dem Reagenspapier kein Flecken mehr entsteht. Nach einiger Uebung braucht man in der Regel nur vier- bis fünfmal zu probiren, um bis auf den Tropfen (sage $^1/_{10}$ oder selbst $^1/_{20}$ Proc.) genau zu titriren.

Mohr hat die Penot'sche Methode, welche meist nach der ursprünglichen Vorschrift ausgeführt wird, dahin modificirt, daß er sofort einen Ueberschuß von Arsenlösung und dann etwas Stärkelösung zusetzt, und darauf mit einer der Arsenlösung äquivalenten Jodlösung (enthaltend 12,7 g Jod und etwa 25 g Jodkalium im Liter) zurücktitrirt. Man erspart auf diese Weise zwar das „Tüpfeln", braucht aber zwei Maßflüssigkeiten statt einer, wobei die Jodlösung auch nicht in einer Quetschhahnbürette angewendet werden kann.

Von den vielen anderen chlorometrischen Methoden, deren keine irgend welche Vorzüge vor der Penot'schen hat, während sie ihr fast alle in dieser oder jener Beziehung nachstehen, soll hier nicht die Rede sein. Ich will aber noch die gasvolumetrische Wasserstoffsuperoxyd-Methode beschreiben, die ich[1]) zuerst in Chem. Ind. 1885, S. 168 angegeben habe (vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, S. 868 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 8), da sie sich sehr gut zur Controle von Penot's Methode eignet. Zur Ausführung dient das Nitrometer oder Gasvolumeter mit „Anhängefläschchen", wie beim Braunstein, S. 249.

Die Chlorkalklösung wird in das Fläschchen, das Wasserstoffsuperoxyd in das innere Rohr pipettirt, und die Operation ganz wie bei Braunstein ausgeführt, wobei namentlich auch sofortiges Ablesen nöthig ist. Da die Reaction $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$ ist, so entspricht das entwickelte Volumen Sauerstoff einem gleichen Volumen bleichenden Chlors im Chlorkalk. Löst man also z. B. 20 g Chlorkalk zu 500 ccm auf und entnimmt davon 5 ccm = 0,2 g Chlorkalk zur Analyse, so entspricht jedes Cubikcentimeter Sauerstoff (auf 0° und 760 mm reducirt) fünf Gay-Lussac'schen Graden oder 1,58 Gewichtsprocenten Chlor. Wenn man 7,917 g Chlorkalk zu 250 ccm auflöst und 10 ccm davon

[1]) Diese Methode ist von Vanino (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 509) von neuem beschrieben worden, ohne meiner Beschreibung das mindeste irgend Wesentliche hinzuzufügen.

zur Analyse verwendet, so zeigt jedes Cubikcentimeter Sauerstoff unmittelbar 1 Gewichtsprocent Chlor = 1 englischen Grad an.

Das Wasserstoffsuperoxyd sollte für diesen Zweck durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge eben alkalisch gemacht werden, was sich durch Ausscheiden von Flocken zu erkennen giebt. Die Resultate sind meist etwa um 0,2 Gewichtsprocent oder circa 0,6 französische Grade höher als bei Penot's Methode, geben aber eine vorzügliche Controle für diese, da man nicht von der Richtigkeit einer Titerstellung abhängig ist, und ein absolutes Maß in dem entwickelten Sauerstoff erhält.

Bei allen Vorschriften für die Analyse von Chlorkalk wird stets darauf gehalten, daß man nicht eine abgeklärte Lösung desselben, sondern die trübe, stets umgeschüttelte Lösung zum Titriren verwenden soll. Dies geschieht, weil in der That nie alles bleichende Chlor in Lösung geht, sondern ein Theil davon stets in dem Absatze bleibt, und mithin beim Titriren der klaren Lösung stets ein niedrigeres Resultat erhalten wird, als bei dem der trüben Flüssigkeit. Es läßt sich aber nicht leugnen, daß dieser Handelsgebrauch eine Quelle von Ungenauigkeit ist; denn der Consument darf ja in fast allen Fällen nicht eine solche trübe Flüssigkeit, sondern nur die vollkommen klare Chlorkalklösung verwenden. Dies würde freilich nichts ausmachen, wenn das Verhältniß des wirksamen Chlors in der Lösung zu dem in dem Rückstande sich stets gleich bliebe. Es fehlen hierüber noch irgend ausreichende Versuche; es ist aber von vornherein nicht anzunehmen, daß dies der Fall sein wird, zumal da, je nach der Natur des verwendeten Kalks, manche Chlorkalkarten viel mehr Rückstand beim Auflösen lassen, als andere. Es wäre also rationeller, wenn man überein käme, nur die klare Lösung zu titriren, wobei dann aber die Forderung von 35 Proc. wirksamen Chlors entsprechend herabgestimmt werden müßte.

Die nebenstehende Tabelle, welche von Pattinson (Chem. News **19**, 111) berechnet worden ist, giebt das Verhältniß zwischen den in Frankreich üblichen Gay-Lussac'schen Graden und den in England, Deutschland ꝛc. üblichen Procentgraden für Chlorkalk, unter der Annahme des Moleculargewichts 35,46 für Chlor, des Gewichts von 1 Liter Wasserstoff = 0,08961 g bei 0° und 760 mm Druck, und dem entsprechend von 1 Liter Chlorgas = 3,17763 g.

Für die Untersuchung des Chlorkalks ist schon die richtige Art des Probeziehens sehr wichtig; je nachdem man hier mit mehr oder weniger Sorgfalt verfährt, kann das Resultat der Analyse um mehrere Procent verändert werden. Unter allen Umständen muß man an einem trockenen, womöglich vor Wind geschützten Orte, und so schnell als möglich arbeiten. Wenn man in einem Lagerschuppen arbeitet und am leichtesten in der Fabrik selbst vor dem letzten Zumachen der Fässer, kann man den oberen Faßboden wegnehmen, mit dem Arme so tief als möglich in das Faß hineingreifen, eine Hand voll Chlorkalk vom Inneren herausnehmen und in ein großes, trockenes Pulverglas werfen, das eine Faßprobe nach der anderen aufnimmt, und in dem sie schließlich auf das innigste gemengt werden. Meist geht diese Art der Probeziehung nicht an, und man wird die Fässer anbohren müssen, wobei ebenfalls alle Proben in das erwähnte, stets sofort zu verschließende Pulverglas kommen. Man benutzt dabei den Bd. II, S. 86

Französische Grade	Procent Chlor	Französische Grade	Procent Chlor	Französische Grade	Procent Chlor
63	20,02	85	27,01	107	34,00
64	20,34	86	27,33	108	34,32
65	20,65	87	27,65	109	34,64
66	20,97	88	27,96	110	34,95
67	21,29	89	28,28	111	35,27
68	21,61	90	28,60	112	35,59
69	21,93	91	28,92	114	35,91
70	22,24	92	29,23	114	36,22
71	22,56	93	29,55	115	36,54
72	22,88	94	29,87	116	36,86
73	23,20	95	30,19	117	37,18
74	23,51	96	30,51	118	37,50
75	23,83	97	30,82	119	37,81
76	24,15	98	31,14	120	38,13
77	24,47	99	31,46	121	38,45
78	24,79	100	31,78	122	38,77
79	25,10	101	32,09	123	39,08
80	25,42	102	32,41	124	39,40
81	25,74	103	32,73	125	39,72
82	26,06	104	33,05	126	40,04
83	26,37	105	33,36	127	40,36
84	26,69	106	33,68	128	40,67

abgebildeten Probestecher, oder den von Angerstein beschriebenen (Deutsch. Pat. Nr. 26 680), bestehend aus einem röhrenförmigen, nur im unteren Theile halb geöffneten, ganz unten in eine Spitze auslaufenden Instrumente, mittelst dessen man die Muster aus dem inneren Theile des Fasses ohne Beimengung der oberen Schichten erhält.

Die Chlorkalkmuster müssen sofort in kleinere Glasflaschen vertheilt werden, die man dicht verkorkt, gut versiegelt, an einem kühlen und unbedingt dunklen Orte aufbewahrt und baldmöglichst zur Analyse verwendet.

Für viele Zwecke wird folgende, von Lunge und Bachofen ermittelte Tabelle über die specifischen Gewichte von Chlorkalklösungen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 326) erwünscht sein. Sie wurde hergestellt mittelst einer aus gutem Handelschlorkalk dargestellten Lauge von folgender Zusammensetzung:

Bleichendes Chlor	. . . . .	72,17 g im Liter,
Chloridchlor	. . . .	6,74 „ „ „
Chloratchlor	. . . .	0,13 „ „ „
Kalk	. . . .	65,53 „ „ „

oder auf die wirklich gefundenen Salze umgerechnet:

$CaOCl_2$	. . . .	129,09 g im Liter,
$CaCl_2$	. . . .	10,54 „ „ „
$Ca(ClO_3)_2$	. . . .	0,38 „ „ „
$Ca(OH)_2$	. . . .	4,21 „ „ „

Diese Analyse zeigt keinen idealen Chlorkalk, wie man ihn nur ganz frisch nach der Darstellung in der Fabrik und als ausnahmsweise gutes Product erwarten kann, sondern eine gute, käufliche Waare, und ist gerade deshalb die damit ermittelte Tabelle von Nutzen für den praktischen Gebrauch. Daß sie auf einen alten, viel überschüssiges Chlorcalcium oder Calciumchlorat enthaltenden Chlorkalk nicht passen wird, versteht sich von selbst; solcher alter Chlorkalk wird aber von einem verständigen Fabrikanten nie absichtlich verwendet.

Specifische Gewichte von Chlorkalklösungen.

Specif. Gew. bei 15°	Bleich. Chlor, g im Liter	Specif. Gew. bei 15°	Bleich. Chlor, g im Liter	Specif. Gew. bei 15°	Bleich. Chlor, g im Liter
1,1155	71,79	1,0800	49,96	1,0350	20,44
1,1150	71,50	1,0750	45,70	1,0300	17,36
1,1105	68,40	1,0700	42,31	1,0250	14,47
1,1100	68,00	1,0650	39,10	1,0200	11,41
1,1060	65,33	1,0600	35,81	1,0150	8,48
1,1050	64,50	1,0550	32,68	1,0100	5,58
1,1000	61,50	1,0500	29,60	1,0050	2,71
1,0950	58,40	1,0450	26,62	1,0025	1,40
1,0900	55,18	1,0400	23,75	1,0000	Spur
1,0850	52,27				

Die Abnahme des Gehalts an bleichendem Chlor beim Aufbewahren von Chlorkalklösungen ist von Lunge und Landolt (Chem. Ind. 1885, S. 343) untersucht worden. Verschlossen im Dunklen aufbewahrt, zeigte die Lösung nach 24 Tagen noch gar keine, nach 33 Tagen nur eine ganz unbedeutende Abnahme des Titers. Offen im Dunklen aufbewahrt verlor sie bis zum 12. Tage nichts, bis zum 33. Tage etwa $^1/_8$ des Titers. Dagegen hat das Licht eine starke Wirkung. Der Titer der in verschlossenen Glasflaschen im zerstreuten Tageslichte aufbewahrten Lösung nahm von Tag zu Tage ab und war am 33. Tage auf nicht viel über ein Viertel des ursprünglichen gesunken. Beobachtungen über die Haltbarkeit von festem, verpacktem Chlorkalk werden im nächsten Capitel gegeben werden.

Vollständige Analyse von bleichenden Chlorverbindungen.

Hier handelt es sich um das bleichende Chlor, das daneben als Chlorid und Chlorat anwesende Chlor, die Kohlensäure und die Basis.

Am bequemsten für die Ermittelung des Chlorid-Chlors ist folgende, von mir angegebene (S. 354) Methode. Man benutzt die von der Penot'schen

Methode stammende Flüssigkeit, in der man das bleichende Chlor durch arsenige Säure zu Chlorid reducirt hat. Diese Flüssigkeit wird mit Salpetersäure angesäuert und die Chloride in derselben durch Silbernitrat bestimmt, entweder gewichtsanalytisch oder ohne Ansäuern maßanalytisch, wobei das Silberarseniat die Rolle des von Mohr als Indicator angegebenen Silberchromats, und zwar viel empfindlicher als dieses, spielt. Durch Subtraction des bleichenden Chlors von dem hier gefundenen Chloridchlor erhält man das ursprünglich vorhandene Chlorid.

Das Chlorat wird folgendermaßen gefunden. Man bestimmt nach der im Capitel „Chlorsaure Salze" beschriebenen Methode durch Kochen mit Eisenvitriol und Zurücktitriren mit Chamäleon die Summe von bleichendem und Chloratchlor, und erfährt das letztere aus der Summe durch Subtraction des ersteren [1]).

Der Kalk wird gewöhnlich in der mit Salzsäure gekochten Probe durch Fällen mit Ammoniak und Ammoniumoxalat bestimmt.

Zur Bestimmung von freiem und kohlensaurem Alkali im Eau de Javel hat Blattner folgende elegante Methode beschrieben (Bull. soc. chim. du Nord 1891, 1, 116). Sie beruht darauf, daß Phenolphtaleïn in einer Lösung von Hypochlorit seine rothe Farbe bewahrt, so lange noch Aetznatron vorhanden ist, aber sofort nach dem Verschwinden des letzteren durch freies Chlor zerstört und auch durch Zusatz von Alkali nicht wieder hergestellt wird. Man bringt 10 ccm des Eau de Javel in einen Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm, setzt 150 ccm gekochtes, abgekühltes destillirtes Wasser und einige Tropfen einer einprocentigen alkoholischen Phenolphtaleïnlösung zu und läßt unter Schütteln Normalsalz- oder Normalschwefelsäure einlaufen. Wenn nach Zusatz eines neuen Tropfens Phenolphtaleïn die Färbung bei fünf Secunden langem Schütteln verschwindet, so ist die Titration beendigt, und die verbrauchten Cubikcentimeter der Normalsäure zeigen je 0,031 g Na_2O oder 0,040 g $NaOH$ im Zustande von Aetznatron an. Das Gesammt-Alkali, d. h. kohlensaures und ätzendes, findet man in einer anderen Probe durch Kochen mit Ammoniak bis zur Zersetzung alles unterchlorigsauren Salzes und Austreibung alles überschüssigen Ammoniaks, worauf man alkalimetrisch titrirt.

---

[1]) Von R. Fresenius ist eine Methode ausgearbeitet worden, welche der obigen schon darum sehr voransteht, weil sie keine Differenzmethode ist, sondern eine directe Bestimmung des chlorsauren Salzes gestattet. Da diese Methode erst während des Satzes in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1895, S. 501 veröffentlicht worden ist, so kann sie hier nur ganz kurz beschrieben werden. Man setzt zu der Chlorkalklösung Bleiacetat im Ueberschuß, wodurch allmälig alles Hypochlorit unter Bildung von Bleisuperoxyd verschwindet. Das Filtrat hiervon wird mit geringem Ueberschuß von Natriumcarbonat versetzt. Die nochmals filtrirte Lösung enthält alles Chlorat, welches durch Eindampfen, Destillation mit Salzsäure und Auffangen des Gases in Jodkalium bestimmt wird.

Zwanzigstes Capitel.

Darstellung des Chlorkalks.

Der Kalk.

Der zur Fabrikation von Chlorkalk bestimmte Kalk muß von ganz besonderer Reinheit sein, und hängt davon zum großen Theile die Möglichkeit ab, starken und haltbaren Chlorkalk zu fabriciren. Dazu gehört aber nicht nur, daß der angewendete Kalkstein den hinreichenden Grad von Reinheit habe, sondern auch, daß er so gut wie möglich gebrannt sei. Um das letztere, unentbehrliche Erforderniß mit Sicherheit zu erfüllen, ziehen es viele Fabrikanten vor, ihren Kalk selbst zu brennen. Diejenigen von Lancashire sind in der glücklichen Lage, von Buxton in Derbyshire einen gebrannten Kalk beziehen zu können, welcher nicht nur ungemein rein ist und ihnen täglich per Eisenbahn frisch auf den Fabrikhof geliefert wird, sondern auch die sehr angenehme Eigenschaft besitzt, daß beim Löschen die nicht durchgebrannten Theile desselben als steinige Stücke (yelks) zurückbleiben, so daß das feinpulverige Kalkhydrat fast gar nicht mit Calciumcarbonat verunreinigt ist. Die meisten Aetzkalke sind aber nicht so gutartig, und nur eigenes Brennen derselben vermag dem Fabrikanten genügende Sicherheit in Bezug auf ihren Gehalt an Kohlensäure zu gewähren.

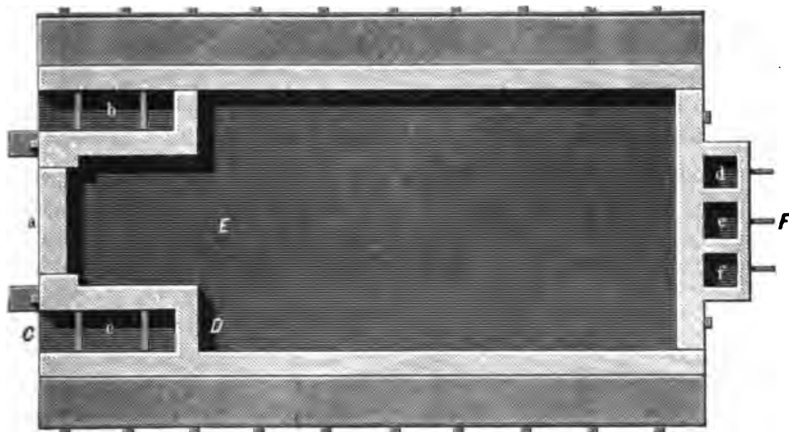
Der zum Chlorkalk zu verwendende Kalkstein muß schon darum möglichst frei von in Säuren unlöslichen Bestandtheilen, z. B. Thon, Sand 2c., sein, weil diese natürlich nicht in Chlorkalk übergehen, und also nur bei Freisein davon das Product den höchsten Grad von Stärke erreichen kann. Auch klärt sich thonhaltiger Chlorkalk beim Auflösen sehr schwer ab und wird deshalb von Bleichern, Papierfabrikanten 2c. verworfen. Da ferner die Consumenten stets eine vollkommen weiße Waare verlangen, so darf der Kalkstein so gut wie gar kein Eisen und Mangan enthalten; auch sollen diese Metalle seiner Haltbarkeit schaden, was aber nicht bestimmt ausgemacht ist. Auch einen Gehalt an Magnesia sieht man sehr ungern im Kalksteine, weil dies durch die große Zerfließlichkeit des Chlormagnesiums den Chlorkalk weniger haltbar machen soll; zwar wird dies von manchen Seiten bestritten, aber sicher ist es, daß z. B. am Tyne die dort brechenden magnesiahaltigen Kalksteine aus der Kohlenformation und dem Zechstein für ganz untauglich zur Chlorkalkfabrikation befunden worden sind. Eine Dunkelfärbung des Kalksteins durch organische, bituminöse Substanzen ist dagegen ganz unschädlich, da diese beim Brennen vollständig zerstört werden. In Balard's **Rapports du Jury international 7, 49** findet sich die Angabe, daß es mehr auf die physikalischen als auf die chemischen Eigenschaften des Kalksteins ankomme, ob er sich gut zum Chlorkalk eigne oder nicht; ein reiner, aber krystallinischer Kalkstein sei sehr schlecht dafür, während man in Chauny einen Kalkstein mit mehr als 2 Proc. Kiesel und Thon vorziehe. Diese Angabe widerspricht aller sonstigen Erfahrung; der Verfasser hat nie schöneren und stärkeren Chlor-

kalk (von 39 bis 40 Proc. bleichendem Chlor) gemacht, als mit einer Schiffsladung von ganz deutlich krystallisirtem, fast kalkspathähnlichem Kalkstein von Nord-Irland, welche ihm zufällig in die Hände gekommen war. In Chauny, welches Balard citirt, machte man übrigens damals in der Regel keinen 35procentigen, sondern nur 30- bis 32procentigen Chlorkalk, was schon eher mit so unreinem Kalkstein angeht.

Es scheint allerdings, von Uebertreibungen abgesehen, festzustehen, daß auch die physikalischen Eigenschaften eines Kalksteins, beziehungsweise des daraus gebrannten Kalks, erheblichen Einfluß auf die Fabrikation von Chlorkalk aus demselben haben.

Die „fetten" Kalke, welche sich rasch löschen und zu einem feinen, leichten Pulver zerfallen, absorbiren das Chlor viel rascher als die „mageren" Kalke, welche beim Löschen ein sandiges Pulver geben, selbst wenn die Analyse beide als

Fig. 139.

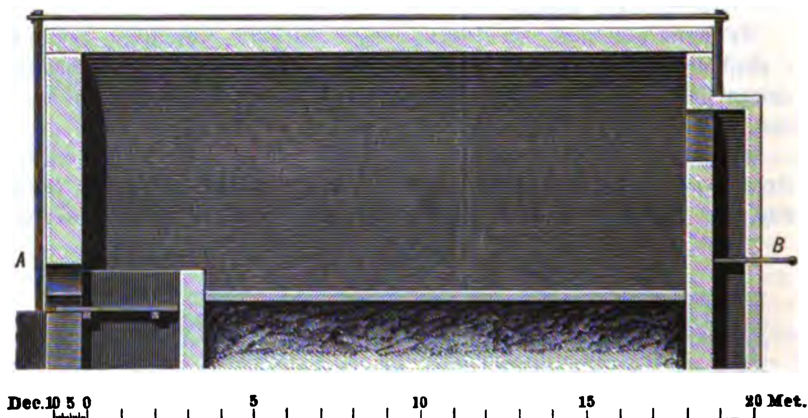


fast rein erweist und keinen Unterschied zwischen ihnen wahrnehmen läßt. Auch hält sich der Chlorkalk aus fettem Kalk viel besser, als der aus magerem Kalk; letzterer enthält mehr chlorsaure Salze und neigt mehr zur Zersetzung unter Ausgebung von Gasen; doch zieht ersterer leichter Feuchtigkeit aus der Luft an und wird schmierig (Wright, Chem. News **16**, 126).

In England wendet man für Chlorkalk außer dem schon genannten Kalk von Buxton namentlich den nordfranzösischen, der Kreide nahestehenden Kalkstein von dem Seineufer unterhalb Rouen an, welcher von den Kohlenschiffen vom Tyne als Ballast zurückgenommen und daher zu sehr billigem Preise verkauft wird. Dieser Kalkstein, gewöhnlich „French cliff" genannt, ist sehr rein; er giebt oft gar keine Reaction auf Eisen, und enthält nur Bruchtheile eines Procents an in Säure unlöslichen Bestandtheilen. Man prüft ihn außerdem durch Schaben mit dem Messer, wobei er ein unfühlbares, durchaus nicht grandiges Pulver geben soll. Man gewinnt daraus aber einen viel lockerern Chlorkalk als mit eigentlichen Kalksteinen, wie mit denen von Buxton oder Nord-Irland, so

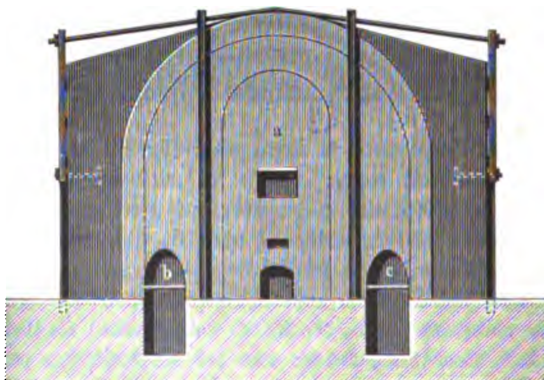
daß man etwa ein Fünftel mehr Fastage dafür braucht. Auch setzen sich die Lösungen des aus „Cliff“ gemachten Chlorkalks nicht so schnell ab, wie die von Kalkstein-Chlorkalk; namentlich ziehen die Bleichereien den letzteren vor, während die Papierfabriken oft den Chlorkalk aus der nordfranzösischen Kreide lieber haben.

Fig. 140.



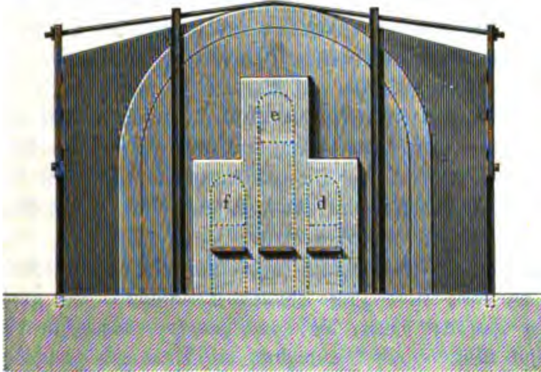
Das Brennen des Kalksteins kann in jedem beliebigen Kalkofen geschehen, wenn dafür gesorgt ist, daß der Kalk nicht durch die Asche des Brennmaterials verunreinigt werden kann, oder die damit verunreinigten Theile für anderen Gebrauch (Mörtel u. dergl.) ausgehalten werden. Am rationellsten sind dafür natürlich die Ringöfen oder andere continuirliche Oefen; solche sind z. B. in Burton für diesen Zweck in Betrieb. Der einzelne Chlorkalkfabrikant kann natürlich solche auf Massenfabrikation eingerichtete Oefen nicht anwenden, und muß andere Oefen dafür bauen. Am Tyne bedient man sich regelmäßig einer Art liegender Flammöfen für diesen Zweck, wovon die Figuren 139 bis 142 eine Anschauung geben. Fig. 139 ist ein Grundriß nach der Linie *AB* des Längsdurchschnitts Fig. 140; letzterer ist nach der gebrochenen Linie *CDEF* des Grundrisses gelegt. Fig. 141 ist eine Ansicht des vorderen (Feuerungs-) Endes, Fig. 142 eine solche des hinteren Endes. Vorn befindet sich eine große überwölbte Oeffnung *a*, zum Eingeben und Ausführen der Ofenfüllung; sie wird nach dem Einsetzen des Kalksteins mit

Fig. 141.



einer temporären Mauer ausgefüllt, in welcher aber die drei in Fig. 141 sichtbaren Schür- resp. Schaulöcher ausgespart sind. Außerdem sind die zwei verhältnißmäßig kleinen Feuerungen *b* und *c* mit Rosten darin angebracht; öfters findet man gar keine Roste, sondern nur Schürlöcher, hinter welchen die Kohlen aufgeschichtet liegen; doch ist dies keine empfehlenswerthe Einrichtung. Der innere Ofenraum ist mit einem Tonnengewölbe überspannt, in dessen Scheitel eine oder zwei kreisrunde Oeffnungen von 35 cm Durchmesser angebracht sind; während des Brandes sind sie bedeckt, dienen aber nach demselben zum Auslüften und schnelleren Auskühlen des Ofens. Sowohl das Gewölbe als das Futter der Seitenmauern und die Vorder- und Hintermauern sind aus den besten Chamotteziegeln gemacht und von allen Seiten gut mit senkrechten Säulen und Zugstangen verankert. Zum Abzug der Feuergase dienen drei Füchse *d e f*, welche jeder in einen senkrecht absteigenden Canal mit eigenem Register ausgehen; erst unter dem Boden vereinigen sich diese in einem gemeinschaftlichen Zugcanale, welcher in einen gut ziehenden Schornstein geht. Auf diese Weise kann man den Zug so reguliren, daß die Flamme gleichmäßig durch den ganzen Ofen hindurchströmt.

Fig. 142.



Die beschriebene Einrichtung ist auf fette, flammende Steinkohlen berechnet. Bei Anwendung von mageren Steinkohlen oder Braunkohlen wird man statt ihrer eine Art Gasfeuerung einrichten müssen, wenn man nicht statt des Flammofens überhaupt einen Schachtofen wählt.

Der Kalkstein wird in den Ofen so eingesetzt, daß man aus den größten Stücken von 30 bis 40 cm im Würfel drei Feuergassen bildet, entsprechend den beiden Seitenfeuerungen und dem in der Mittelwand ausgesparten Schürloche und zugleich den in der Hinterwand befindlichen Füchsen; man überdeckt diese ebenfalls mit größeren Blöcken, und giebt darüber kleinere, zu oberst ganz kleine, bis faustgroße Stücke, so daß der ganze Ofen bis dicht unter das Deckgewölbe gefüllt ist. Natürlich muß man damit von hinten anfangen und nur ein solches Stück von unten bis oben fertig machen, als man mit dem Arme erlangen kann, worauf man in ähnlicher Weise allmälig bis vornhin gelangt, da wo die beiden Feuerungen *c* und *b* enden. Dann vermauert man die Eingangsthür in der gezeichneten Weise, so daß man darin Zug- und Schürlöcher übrig behält, welche mit Eisenplatten zugestellt werden, und fängt nun an zu feuern, sowohl von den kleinen Feuerungen als von der Mitte aus.

Das Feuer in dem Kalkofen muß so lange fortgesetzt werden, bis der sämmtliche Inhalt desselben in Aetzkalk übergeführt ist, ohne doch „todtgebrannt“ zu sein. Dieser Punkt wird erreicht sein, wenn man durch das Schauloch sieht, daß der ganze Ofen weißglühend bis oben an das Gewölbe ist, und daß sich die Beschickung desselben, in Folge der Volumverminderung des Kalksteins beim Brennen zu Aetzkalk, hinreichend gesetzt hat. Wie weit dies geschehen soll, kann man nicht im Allgemeinen angeben, da dies von der Dimension und Gestalt des Ofens sowohl als von der Qualität des Kalksteins abhängt. Es ist nicht zweckmäßig, den Ofen zu lang zu nehmen, obwohl die Rücksicht auf Brennstofferſparniß dazu auffordern könnte, weil dann die hinteren Partien der Beschickung sich zu spät garbrennen, und dabei die vorderen schon todtgebrannt sein können; es wird dann gerade nicht an Brennstoff gespart werden. Die gezeichneten Dimensionen sind praktisch bewährte. Der Kalk ist gut gebrannt, wenn er nicht mehr als 2 Proc. Kohlensäure enthält; über 3 Proc. ist entschieden verwerflich.

Ein Ofen von den gezeichneten Dimensionen faßt etwa zehn Tonnen Kalkstein und erfordert zum Brennen etwa fünf Tonnen Steinkohle. Bei guten Kohlen und aufmerksamem Schüren dauert die Brennzeit doch immerhin vier Tage und Nächte, öfters auch fünf. Nach Beendigung des Brennens verschließt resp. verschmiert man alle Oeffnungen, einschließlich der Schornsteinschieber, damit der Ofen durch zu schnelles Kühlen nicht Risse bekommt; nach 24 Stunden öffnet man dann die Schieber und die Aschenfälle, sowie die Oeffnungen in der Ofendecke, darauf auch die temporäre Mauer in der Eingangsöffnung, und sobald der Ofen hinreichend erkaltet ist, so daß man ihn betreten kann, nimmt man den Kalk heraus. Sollte man jedoch aus irgend welchem Grunde den Inhalt des Ofens vorläufig nicht benutzen und den Kalk darin auf längere Zeit im brauchbaren Zustande aufbewahren wollen, so kann man dieses thun, wenn man alle Oeffnungen möglichst dicht verschmiert; man findet dann noch nach Monaten den Aetzkalk in vollkommen gutem Zustande vor.

Das Löschen des gebrannten Kalks ist eine sehr einfache Arbeit. Nach Varrentrapp's in den meisten Quellen citirter Angabe soll man den Kalk auf eine große, siebartig durchbrochene Schaufel mit aufgebogenen Rändern bringen, ins Wasser tauchen und so lange darunter halten, bis das Wasser durch seine Erhitzung zum Aufpoltern kommt, worauf man die Schaufel herauszieht, den Kalk auf den Fußboden wirft und eine neue Portion mit der Schaufel aufnimmt. Diese Vorschrift ist für alle anderen als die kleinsten Verhältnisse ganz unausführbar; es dauert einige Zeit, ehe der Kalk sich löscht, und man würde auf jene Weise gar zu wenig fördern. In den Fabriken breitet man einfach den gebrannten Kalk auf einer gemauerten Tenne, welche vor Regen geschützt ist, in einer Höhe von etwa 30 bis 40 cm aus und besprengt ihn mit einem mit einer Brause versehenen Wasserschlauche oder einer Gießkanne, bis die Hydratbildung sich durch die bekannten Erscheinungen des Erhitzens, Ausstoßens von Dampf und Aufschwellens der Kalkstücke anzeigt. Man muß dann nur durch Umwenden mit einer Schaufel dafür sorgen, daß alle Theile des Kalks sich gleichmäßig löschen, und immer wieder etwas mehr Wasser zusetzen, bis zuletzt Alles, was sich überhaupt löschen will, zu einem leichten, feinen Pulver zerfallen ist. Die Arbeiter

schützen sich bei dieser Arbeit, sowie bei dem Sieben des Kalks und dem Beschicken der Kammern durch ähnliche Flanell-„Maulkörbe“, wie sie später beschrieben werden sollen. Die gröberen ungelöschten Stücke werden ausgelesen und fortgeworfen, wenn sie Kiesel- oder Feuersteine sind; die Stücke von ungebranntem oder zu stark gebranntem und sich daher nicht löschendem Kalksteine können allenfalls gemahlen und bei der Sodamischung oder zum Neutralisiren der Manganlaugen im Weldon'schen Verfahren benutzt werden, dürfen aber keineswegs, wie es Varrentrapp vorschreibt, nach dem Mahlen dem gesiebten Kalkhydrat beigemischt werden.

Das Kalkhydrat muß nun jederzeit gesiebt werden, wozu man Siebe von Messingdraht, Eisendraht oder allenfalls Haarsiebe benutzt. Sie haben in manchen Fabriken auf den Quadratcentimeter 25 Oeffnungen, in anderen dagegen bis 100 Oeffnungen, und man findet, daß das feiner gesiebte Kalkhydrat das Chlor viel besser aufnimmt. Zum Sieben bedient man sich fast regelmäßig eines rotirenden Siebes in Cylinder- oder Sechseckform von etwas geneigter Lage, welches in einem geschlossenen Kasten liegt; das Hydrat wird an dem höheren Ende aufgegeben und wenn es an dem niederen Ende angekommen ist, so befindet sich das Feine außerhalb desselben in dem Kasten, während das Grobe unten herausrollt. Man mahlt das Grobe nicht, sondern verwendet es zu Mörtel u. dergl. In größeren Fabriken wird die Umdrehung des Siebes von einer kleinen Dampfmaschine besorgt, welche zugleich im Innern desselben eine rotirende Bürste treibt, die das Pulver an die Siebwandungen andrückt; man fördert dadurch die Arbeit sehr und gewinnt weniger Siebrückstand.

Apparate zum mechanischen Löschen und Sieben von Kalk beschreiben Wackernie und Rousseau (Fischer's Jahresber. 1883, S. 703); Pfeiffer (Engl. Pat. Nr. 43, 1888); Heyer (Deutsch. Pat. Nr. 46 728).

Das gesiebte Kalkhydrat wird entweder in großen Holzkasten oder in kleinen gleich zum Transport nach den Kammern eingerichteten Fässern aufbewahrt, etwa in alten Petroleumfäßchen. Es hat sich herausgestellt, daß frisches Kalkhydrat sich nicht so gut zur Chlorkalkfabrikation eignet, als wenn es einige Tage aufbewahrt wird. Der Grund hiervon ist nicht, wie es manchmal angenommen zu werden scheint, eine mysteriöse Veränderung, welche inzwischen mit ihm vorgeht, oder gar Aufnahme von Kohlensäure und Wasser aus der Luft, die man gerade durch Bedecken verhüten muß, sondern einfach dies, daß der Kalk dadurch in Stand gesetzt wird, sich vollkommen zu löschen und zweitens sich vollkommen abzukühlen, was bei der lockeren Beschaffenheit des Kalkhydrats und seiner schlechten Wärmeleitungsfähigkeit nur langsam von statten geht. Wenn manche Fabrikanten, wie Knapp anführt, die Einwirkung des Sonnenlichtes (und Tageslichtes?) auf das Kalkhydrat scheuen, so liegt dies jedenfalls nur an einer Verzögerung der Abkühlung durch die Sonnenhitze.

Daß das Kalkhydrat, welches zu Chlorkalk dienen soll, nicht absolut trockenes $Ca(OH)_2$ sein darf, sondern noch einen gewissen Ueberschuß von Wasser enthalten muß, ist vollkommen constatirt, obwohl die Angaben von Graham, Bolley und Tschigianjantz, Fricke und Reimer, daß solches trockene Kalkhydrat überhaupt gar kein Chlor absorbire, schon früher von Kopfer und

Stahlschmidt widerlegt worden sind. Die früheren Angaben über den Ueberschuß von Wasser, der über die zur Hydratbildung nöthige Menge (23,5 Proc.) vorhanden sein soll, waren sehr schwankend; durch die von mir mit Schäppi angestellten Untersuchungen (S. 372) ist es festgestellt worden, daß der günstigste Ueberschuß bei Anwendung von ganz trockenem Chlor 4 Proc. ist; bei feuchtem Chlor aber, wie es in der Fabrikation immer auftritt, darf man im Kalkhydrat nur ca. 2 Proc. überschüssiges Wasser lassen (vergl. S. 373 auch über die in Außig befolgte Praxis). Zwar begünstigt eine größere Menge von Wasser die Aufnahme von Chlor; es bilden sich aber dann dichte Klumpen, welche in ihrem Innern viel unzersetzten Kalk einschließen. Auch in vollkommen gutem und starkem Chlorkalk finden sich solche Klumpen; diese sind aber trocken, leicht zu zerbröckeln und porös, daher auch bis ins Innere in Chlorkalk umgewandelt, und nicht mit den feuchten Klumpen zu verwechseln, welche durch zu feuchtes Kalkhydrat und namentlich durch zu feuchtes Chlorgas entstehen. Unbedingt dürfen keine Theilchen von ungelöschtem Kalk mit in die Chlorkalkkammer gelangen.

Die Chlorkalkkammern.

Die Einwirkung des in irgend welchem Apparate entwickelten Chlors auf den Kalk findet natürlich in ganz verschiedenen Apparaten statt, je nachdem fester oder flüssiger Chlorkalk gemacht werden soll, also je nachdem Kalkhydrat oder Kalkmilch zur Anwendung kommt. Wir betrachten hier zunächst den ersten, als den bei weitem wichtigeren Artikel.

Zur Behandlung des Kalkhydrats mit Chlor bedient man sich allgemein der sogenannten Chlorkalkkammern, welche alle das Gemeinsame haben, daß sie einen geschlossenen Raum, aus einem dem Chlor möglichst Widerstand leistenden Materiale, darstellen, aber sowohl in ihren Dimensionen als in ihrer inneren Einrichtung und in dem zu ihrer Construction dienenden Materiale große Verschiedenheit zeigen. In der ersten Zeit bediente man sich der Kammern aus Holz, welches, dicht in einander gefugt, am besten in doppelter Lage vorhanden und mit einem dicken Ueberzuge von Theerasphalt versehen sein muß. Solche hölzerne Kammern sind aber gegen einen gewissen Druck nicht gut gasdicht zu halten und für starken Chlorkalk gar nicht zu benutzen.

Man findet ferner (nicht mehr so häufig als früher) Kammern aus getheerten Sandstein- oder Schieferplatten, wobei die einzelnen Platten durch Falze und Theerkitt mit einander verbunden sind. Solche Kammern halten bei guter Construction und bei völliger solider Fundamentirung, so daß keine Senkungen entstehen können, recht gut gasdicht; aber sie sind für einen größeren Betrieb unzweckmäßig, weil sie kostspielig und auch nur in kleinen Dimensionen auszuführen sind, was sie noch mehr vertheuert und viel Arbeitslohn verursacht. Man kann sie freilich von größeren Dimensionen machen, wenn man die Decke nicht ebenfalls von Steinplatten, sondern von getheertem Holz macht; damit giebt man aber den Vortheil der Solidität wieder auf. Um die so theuren Steinkammern besser auszunutzen, werden sie meist mit eingesetzten Etagen aus Stein (wohl auch aus Holz, was aber ganz verwerflich ist, weil es den Chlorkalk leicht durch Splitter verunreinigt) versehen, so daß man eine größere Menge Kalk in dieselben einbringen

kann. Gerade von dieser Art des Baues, welche auch in England vor vielen Jahren noch oft zu finden war, ist man aber ganz zurückgekommen, seitdem man gefunden hat, daß selbst in einer mannshohen Kammer das am Boden befindliche Kalkhydrat das darüber stehende Chlor vollkommen zu absorbiren vermag, um so mehr, als das Chlor in Folge seines hohen specifischen Gewichtes sich stets an den Boden der Kammer zu begeben die Tendenz hat, wenn die unmittelbar über demselben befindliche Schicht durch Absorption von Chlor ärmer daran geworden ist. Die inwendigen Etagen verursachen also nur viel größere Complication, namentlich große Erschwerung der Arbeit, weil sie nur seitlich von außen, nicht durch Betreten der Kammer zugänglich sind, und zwingen dadurch zur Anwendung sehr kleiner und mithin theurer Kammern. Auch überhitzt sich bei Anwendung der Etagen der Inhalt der Kammern leicht, wodurch man keinen starken Chlorkalk mehr erhalten kann.

Solche Kammern wurden z. B. früher in Frankreich zu sechs bis acht Stück zusammen gebaut und bestanden aus einem äußeren Mauerwerk von 2,5 × 2,5 m lichter Weite und 2,5 bis 3 m Höhe, mit vier bis fünf Einsätzen aus 8 cm dicken Steinplatten, die durch entsprechende Aussparungen an entgegengesetzten Enden dem Chlorgas einen Zickzackweg anweisen. Der Kalk, etwa 300 kg pro Kammer, wurde in einer 10 cm dicken Schicht eingebracht und das Chlor langsam eingeleitet, etwa 36 bis 48 Stunden lang, worauf man noch 24 Stunden stehen ließ, also die Kammern zweimal wöchentlich beschicken konnte.

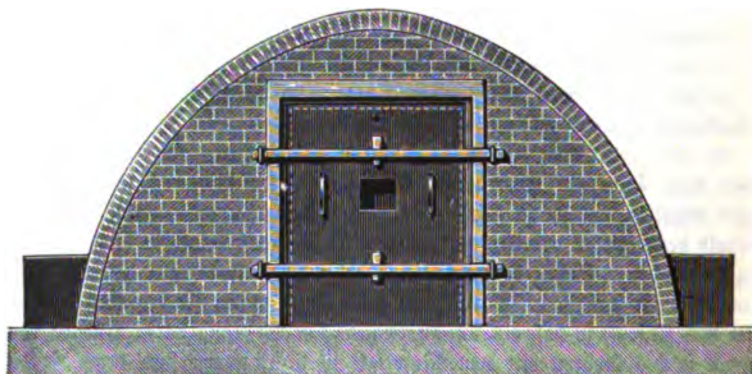
In allen (oder doch fast allen) größeren Fabriken hat man schon längst (abgesehen vom Deacon-Proceß) die Stein- oder Holzkammern mit inwendigen Etagen verlassen und ist zu großen Kammern übergegangen, welche es gestatten, innerhalb derselben zu arbeiten und größere Mengen Chlorkalk in einer Operation fertig zu machen. Solche Kammern sind daher stets etwas über mannshoch, also 1,9 m bis etwa 2 m hoch. Man findet zwar die Angabe, sie brauchten nur etwa 1,5 m hoch zu sein, so daß ein Mann in gebückter Stellung darin arbeiten könne; aber ein solches Sparen mit dem Materiale ist höchst verwerflich, denn die Arbeit in der Chlorkalkkammer ist ohnehin so beschwerlich und angreifend für die Arbeiter, daß es nicht nur aus Rücksichten der Menschlichkeit, sondern factisch schon des Interesses wegen nöthig ist, ihnen den Aufenthalt in der Kammer nicht noch dadurch zu erschweren, daß sie nicht darin aufrecht stehen können; die Arbeit wird dann sicher nicht so gut verrichtet werden. Noch weniger billigen kann man es, wenn selbst große bleierne Kammern, wie ich es einmal gesehen habe, nur 1 m hoch gemacht werden, wodurch das Arbeiten in ihnen nur von außen möglich ist; die Annahme, welche wahrscheinlich bei ihrer Erbauung leitete, daß nämlich bei hohen Kammern der obere Raum unnöthiges Gas enthalte, ist eben nicht stichhaltig, wie man später sehen wird.

Die Grundfläche der Kammern macht man neuerdings viel größer als früher. Nicht selten finden sich Kammern von 10 m Weite und 20, 25, selbst 30 m Länge und darüber, welche also einer Schwefelsäurekammer an Grundfläche nicht nachstehen. Man will gefunden haben, daß die großen Kammern besser und regelmäßiger arbeiten, als die kleinen, und jedenfalls verursachen sie weniger Arbeit und gestatten eine bessere Ausnutzung des Chlorgases.

Die für eine bestimmte Production von Chlorkalk dienende Kammeroberfläche wechselt stark in verschiedenen Fabriken. Nach einer Tabelle in dem englischen 19. Alk. Rep., p. 29 wechselte die Kammerfläche für jede wöchentlich (in sechs Tagen) fabricirte Tonne Chlorkalk im westenglischen Districte zwischen 134 und 398 Quadratfuß und betrug im Mittel 181 Quadratfuß = 16,8 qm. Da dies jedoch auch einige notorisch damit ungenügend ausgestattete Fabriken umfaßte, so empfiehlt der 21. Bericht (S. 12), als Minimum an 200 Quadratfuß = 18,6 qm pro Wochentonne (also 111,6 qm pro Tagestonne) festzuhalten. Dies bedeutet also gerade 9 kg Chlorkalk täglich pro Quadratmeter Bodenfläche, und zwar stimmt dies nicht nur für die Arbeit, wo man mit dickeren Schichten (10 cm) arbeitet und deshalb umschaufeln und mehrmals Gas geben muß, sondern auch für den Fall, wo man nur mit höchstens 5 cm dicken Schichten arbeitet und den Chlorkalk auf einmal fertig macht.

Was das Material betrifft, so werden mittelgroße Kammern aus Mauerwerk, ganz große aus Blei oder bisweilen aus Gußeisen gemacht. Eine Kammer

Fig. 143.



aus Mauerwerk, wie sie in Lancashire üblich waren, ist in Fig. 143 in Vorderansicht dargestellt. Man errichtet ein elliptisches Gewölbe von einer Spannung bis zu 4 m und etwa 2 m Scheitelhöhe, aber nur halber Ziegelstärke, mit Hülfe von gutem Portlandcement. Dazu kann man gewöhnliche gute, sehr scharfkantige Mauerziegel verwenden, da ohnehin das Innere der Kammer mit einem dichten, glatten Cementputz versehen sein und mehrere Male mit Theer angestrichen werden muß. Bei guter Qualität des Cementes sind diese Gewölbe vollkommen stabil; zur größeren Sicherheit verstärkt man ihre Basis noch durch kleine Widerlager, wie in Fig. 143. Die beiden Giebelwände werden nachträglich hineingesetzt, und müssen sehr dicht eingepaßt sein, damit sie sich nicht an der Verbindungsfuge durch Setzen lostrennen. In diesen beiden Giebelwänden setzt man steinerne Thürrahmen mit einem Falz ein, welche zur Aufnahme der Thüren dienen. Letztere werden manchmal aus zwei kreuzweise über einander liegenden Brettern mit dazwischen liegender getheerter Sackleinwand gemacht und natürlich ebenfalls gut getheert; aber auch bei guter Arbeit halten hölzerne Thüren nie lange, sondern

lassen bald Gas durch. Man muß deshalb die Holzthüren inwendig mit Bleiblech überziehen, was auf dem Continent das gewöhnlichste ist. In England ist man allgemein zu eisernen Thüren, etwa von 6 mm starkem Blech, übergegangen, welche durch öfters wiederholte Anstriche mit Eisenmennigölfarbe hinreichend vor der Einwirkung des Chlors geschützt werden. Man befestigt die Thüren, nachdem man dicken Kalkbrei auf den Falz gestrichen hat, mittelst zweier horizontaler Eisenstangen, deren Enden in an der Mauer angebrachten Oesen gehen, und welche in der Mitte durch einen Holzkeil an die Thür angepreßt werden und diese wiederum in den Falz einpressen. Natürlich kann man auch jede beliebige andere Befestigungsvorrichtung nehmen; am bequemsten ist es, wenn man die Thüren geradezu in Angeln aufhängt, wo man sie denn auch, da es auf das größere Gewicht nicht mehr ankommt, von Gußeisen nehmen darf. Anderwärts sind kleine Krahnen angebracht, durch die ebenfalls ein einziger Arbeiter die schweren Thüren leicht handhaben kann. — Die Thüren enthalten häufig eine Oeffnung von etwa 20 cm im Quadrat zur Aufnahme einer Glasscheibe, und oben ein Loch von etwa 25 mm Durchmesser zum Auslassen der Luft; außerdem noch zwei Handhaben.

Fig. 144.

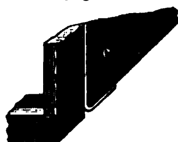


Der Boden der Kammern wird auf verschiedene Weise hergestellt. Sehr dauerhaft, aber theuer und daher weniger angewendet, ist die Pflasterung mit großen Steinfliesen; Ziegelpflaster, selbst aus Chamottesteinen, wird sehr bald uneben und verunreinigt den Chlorkalk. Dielen aus verschiedenen Hölzern hat man öfters versucht, aber nicht zweckmäßig gefunden. Ebenso wenig haben sich Böden aus gewöhnlichem Cementbeton bewährt. Dagegen hat sich am besten Asphaltguß bewährt, wozu man ganz dieselben Mischungen und Apparate anwendet, wie bei der Herstellung von Fahrstraßen aus Asphalt. Zuerst legt man einen Untergrund von grob zerkleinerten Ziegelbrocken oder Steinbrocken irgend welcher Art, von der Größe von Chausseesteinen; diese vergießt man mit der Mischung von Asphalt und Sand, wie sie gewöhnlich angewendet wird, und ebnet diese mit einem heißen Eisen vollständig glatt ab. So wird ein Stück des Bodens nach dem anderen fertiggestellt, und die Stoßfugen der einzelnen Stücke werden durch partielles Schmelzen vereinigt.

Während man aus naheliegenden Gründen die Ziegelkammern nicht viel breiter als angegeben machen kann, ist man bei den Chlorkalkkammern aus Blei

oder Eisen keiner solchen Beschränkung ausgesetzt. Kammern aus gußeisernen, durch Flanschen und Schrauben mit einander verbundenen Platten waren eine Zeitlang so zu sagen Mode in Lancashire; durch gute Anstriche mit Eisenmennige konnte man sie in der That gegen das Chlorgas sehr vollkommen schützen und versprach sich eine unbegrenzte Dauer derselben. Später ist man wieder von ihnen abgekommen, namentlich weil trotz aller Anstriche der Chlorkalk an den den Wänden benachbarten Stellen sich meist gelb färbt, und ist zu den schon früher weit verbreiteten Bleikammern fast allgemein übergegangen. Diese werden aus Blei von 2 bis $2^1/_2$ mm Stärke in ähnlicher Weise, wie Schwefelsäurekammern, jedoch ohne Bleiboden, gebaut, und zwar bis 30 m lang und 10 m breit. Eine solche Kammer ist in Fig. 144 (a. v. S.) quer durchschnitten in isometrischer Ansicht dargestellt. Es wird auf einem gut geebneten Platze ein Gerüst aus hölzernen Schwellen *a* und Ständern *b*, welche darin eingezapft sind, hergestellt. Daran werden nun Bleitafeln, welche mit ihrem oberen Rande sich um die Oberschwelle herumlegen, gebracht und durch Nägel an diese und durch Lappen und an Nägel an die Ständer befestigt. Unten reichen sie etwas weiter als der Boden und sind rechtwinkelig umgebogen, so daß sie noch 15 bis 30 cm auf dem Boden aufliegen; dies dient zur besseren Dichtung des Bodens. Man nagelt hier auch am besten das Bleiblech noch von innen an die Unterschwelle an. Nun wird die Bleidecke aufgelegt und an darüber liegenden Querschwellen mit Lappen aufgehängt, ganz genau wie eine Kammerdecke, auf deren Beschreibung Bd. I, S. 322 ff. verwiesen werden muß. Bei sehr weiten Kammern (10 m und darüber), wo die Deckenträger zu große Spannung haben würden, bringt man innerhalb der Kammer eine Mittelreihe von eisernen Säulen an, welche einen der Länge der Kammer nach laufenden Unterzug tragen; das Eisen und Holz wird sämmtlich mit Blei überzogen. Zuletzt kommt der Boden aus Asphalt. Man macht diesen genau, wie es oben bei den Ziegelkammern beschrieben worden ist; um aber die Fuge an den Seitenrändern dicht zu erhalten, wozu auch schon der Bleiblecheinschlag dient, stellt man ein senkrechtes Brett *c* von etwa 25 cm Höhe rings um die Kammerseiten auf, welches etwa 50 mm von den Seitenwänden entfernt bleibt, und gießt den Raum zwischen diesem und den Bleiwänden in der Weise mit Asphalt aus, daß dieser Guß und der des Bodens in einem Stücke sind; Fig. 145 zeigt diese Anordnung. Theurer, aber sicherer und schließlich am billigsten in Bezug auf Reparaturen ist es, wenn man auch den Boden ganz aus Blei, verlöthet mit den Seitenwänden, macht und ihn mit Steinplatten bedeckt, die man trocken, dicht neben einander einlegt, nachdem man vorher eine dünne Schicht Sand auf das Blei gestreut hat.

Fig. 145.



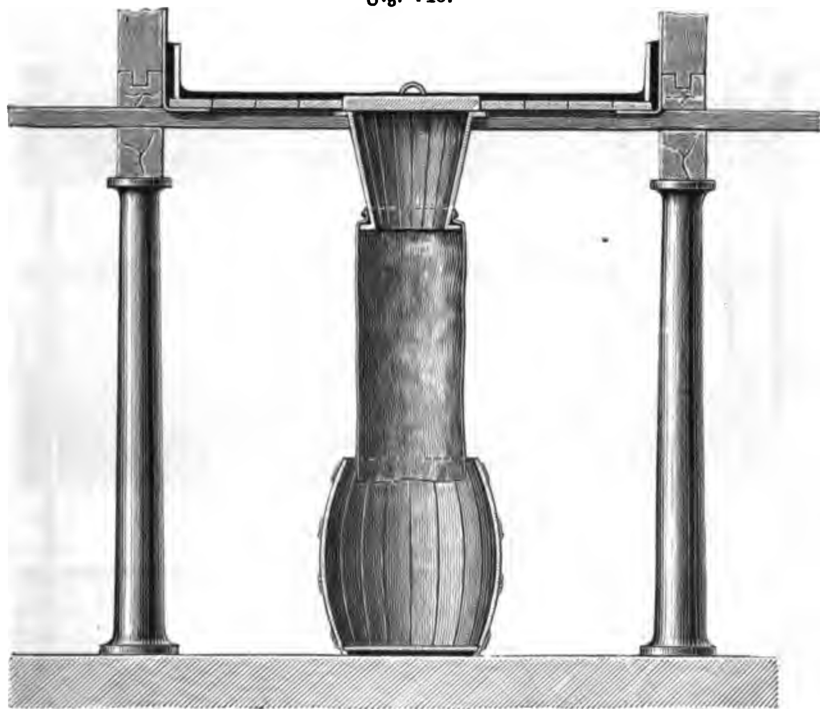
Die Thüren der Bleikammern werden genau so, wie bei den gemauerten Kammern (S. 394), also aus verbleitem Holz oder aus Eisen, gemacht. Sowohl das Blei als das Eisen der ganzen Kammer werden mit einem dreifachen Anstrich von Eisenmennige überzogen. Wenn man, wie es in England gewöhnlich ist, die Kammern unter freiem Himmel aufstellt, so muß man die eine Seite derselben höher als die andere machen, damit der Regen in dazu angebrachte Abfallrinnen abfließen kann; auch muß man dann zwischen den einzelnen Kammern kleine

Dächer anbringen, damit man die Beschickung und Entleerung vornehmen kann, ohne vom Regen belästigt zu werden.

Zu empfehlen ist übrigens die Aufstellung im Freien nicht; auf dem Continent würden die Kammern dabei im Sommer viel zu heiß, und im Winter zu kalt werden.

Bleierne oder eiserne Kammern haben, abgesehen von den größeren Dimensionen, vor den gemauerten und natürlich vor den steinernen den Vorzug, daß sie die bei der Bildung des Chlorkalks erzeugte Wärme besser ableiten und daher

Fig. 146.

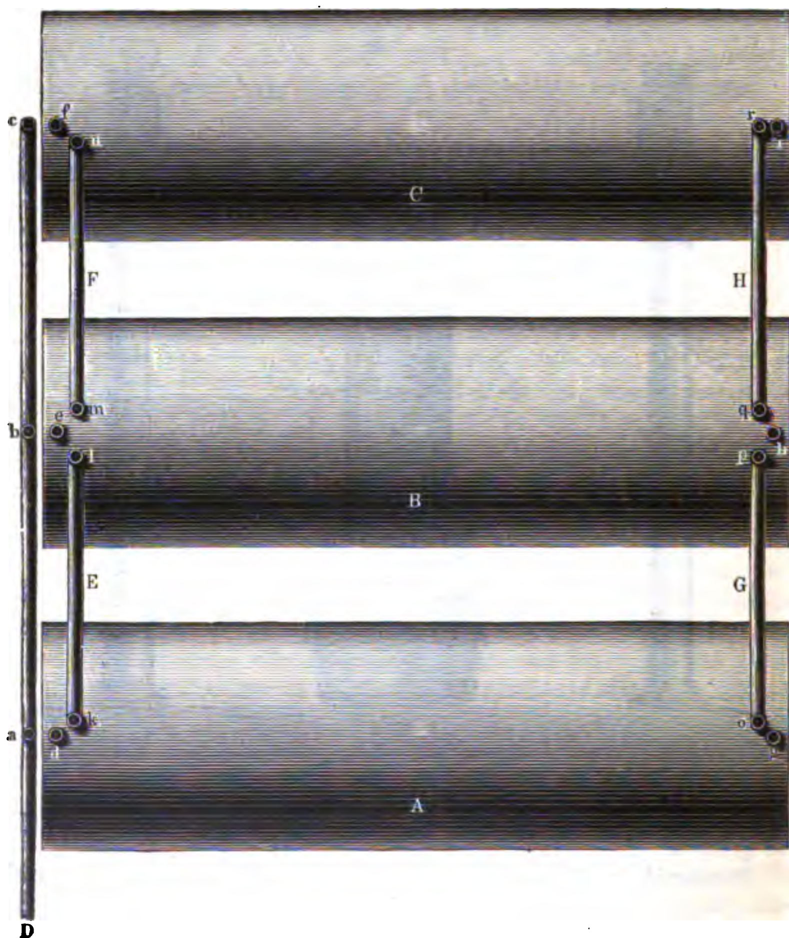


eine intensivere Betreibung des Processes ohne Gefahr des Verderbens des Chlorkalks gestatten.

Gewöhnlich sind die Chlorkalkkammern auf dem Niveau der Fabriksohle aufgestellt; in vielen Fällen findet man sie jedoch auf Pfeilern, mit Längs- und Querschwellen und Dielung, ganz wie Schwefelsäurekammern erbaut, so daß unter ihnen ein Raum von etwa 3 m Höhe frei bleibt. Dieser Raum kann zum Magaziniren von fertigem Chlorkalk, oder von Kalkhydrat u. dergl. dienen; der Hauptzweck dieser Einrichtung ist jedoch der, daß man die unangenehmste Arbeit der Chlorkalkfabrikation, das Packen in die Fässer, nicht innerhalb der Kammer, sondern in der Weise vornimmt, daß an mehreren Stellen des dazu durchbrochenen und mit Fallthüren versehenen Kammerbodens Holztrichter und daran befestigte

Schläuche von Leinwand oder Kautschukzeug herabhängen, welche direct in die unten aufgestellten Fässer eingehängt werden, und durch welche man den fertigen Chlorkalk von außen mit hölzernen Krücken in die Fässer hinabstößt. Diese außerordentlich empfehlenswerthe Einrichtung ist in Fig. 146 (a. v. S.) abgebildet. Es darf zwar nicht verschwiegen werden, daß der auf diese Weise verpackte Chlorkalk $^1/_2$ bis

Fig. 147.



1 Proc. weniger Chlor zeigen soll, als der in den Kammern selbst verpackte; dafür soll er aber auch um so viel weniger beim Lagern verlieren, so daß wohl anzunehmen ist, daß durch die größere Bewegung beim Hinabrutschen in die Fässer nur die leichtest zersetzbaren Antheile resp. mechanisch absorbirtes Chlorgas, verloren gehen. Man findet auch manchmal Stopfbüchsen für die Verwendung

solcher Krücken während der Absorption selbst, zum Umwenden des Kalks, angegeben; diese scheinen aber aus der Praxis ganz verschwunden zu sein.

Die Chlorkalkkammern irgend welcher Art müssen stets mit einer Einrichtung zur Einführung des Gases versehen sein, welche stets an ihrer Decke angebracht ist, und gewöhnlich in einem Doppelbecher für Wasserverschluß besteht, in welchen ein von einem benachbarten Doppelbecher des Chlorleitungsrohres ausgehendes Zweigrohr eingesetzt werden kann. Ferner sollten besondere Verbindungsröhren mit Wasserverschlüssen angebracht sein, um das Gas von einer Kammer in die andere leiten zu können.

Verbindung mehrerer Kammern. Man muß zu einer geregelten Arbeit mindestens immer drei Kammern zusammen arbeiten lassen können; das frische Gas von den Entwicklern soll in eine Kammer eingehen, welche schon fast fertig ist; aus dieser soll das überschüssige Gas in eine frisch beschickte Kammer, und vielleicht noch in eine dritte, wenn vier verbunden sind, gehen. Eine Kammer wird man jedoch stets disponibel haben müssen, in welcher das fertige Product verpackt, und welche nachher mit frischem Kalkhydrat beschickt wird. Neill und Smith schlagen Anbringung eines Exhaustors vor, um das Gas von einer Kammer in die andere zu bringen. Diese Einrichtung ist aber ganz unnöthig.

Man findet zuweilen die Verbindung der einzelnen Kammern unter sich in der Art hergestellt, daß die Eintrittsöffnungen sich an einem Ende der Kammer in der Kammerdecke, die Austrittsöffnungen aber an dem anderen Ende der Kammer nahe am Boden befinden. Dies zwingt das Gas anscheinend zu dem vortheilhaftesten, nämlich zu dem diagonalen Wege durch die Kammer. Diese Einrichtung, obwohl von Autoritäten (wie in Frémy's Encyklopädie V, I, 2, 75) empfohlen, ist trotzdem durchaus verkehrt. Das Chlor verdrängt nicht etwa die Luft in der durch die Diagonale auf dem Papiere angewiesenen Richtung, sondern es sinkt sofort nach seinem Eintritte rasch zu Boden, wie man durch die zur Beobachtung angebrachten Glasscheiben deutlich bemerkt, theils in Folge seines hohen specifischen Gewichtes, theils in Folge davon, daß es vom Kalk absorbirt und von oben immer wieder nachgezogen wird. Die Luft wird also nicht in der Diagonale nach unten, sondern im Gegentheil am anderen Ende der Kammer hin nach oben verdrängt; wenn man am Ausgangsende der Kammer das Gas prüft, so wird dasselbe am wenigsten Chlor in den oberen Schichten enthalten. Man wird also auch die Ausgangsöffnungen für das Gas in die Kammerdecke verlegen, was außerdem die Anlage der Röhrenleitungen und hydrantischen Abschlüsse sehr erleichtert. Fig. 147 zeigt, wie man diese Leitungen in einfachster Art so anordnen kann, daß man das Gas in beliebiger Weise durch die Kammern *A*, *B*, *C* führen kann. Das Chlor kommt aus den Entwicklern in dem Hauptrohre *D* an, das bei jeder der Kammern mit einem Wasserverschlußstutzen (*a*, *b*, *c*) versehen ist, denen in den Kammern die Stutzen *d*, *e*, *f* entsprechen. Die Functionen der auf den Kammern liegenden Verbindungsröhren *E* bis *H* und der Stutzen *g* bis *r* werden aus Folgendem erhellen. Gesetzt die Kammer *A* enthielte beinahe fertigen Chlorkalk, *B* ein mittleres Product, *C* frischen Kalk, so wird die Arbeit folgendermaßen gehen. Auf dem Chlorhauptrohr werden Stutzen *b* und *c* mit Kappen geschlossen, *a* wird mit *d* verbunden. (Fig. 148 a. f. S. zeigt die

Art der Verbindung zweier Stutzen durch ein in die Wasserverschlüsse eingreifendes U-Rohr *K*, Fig. 149 den Verschluß eines Stutzens durch eine Klappe *L*.) Das aus *A* ausströmende Gas gelangt über *g*, *o*, *G*, *p* und *h* nach der Kammer *B*, aus dieser am anderen Ende über *e*, *m*, *F*, *n* und *f* nach der Kammer *C* und aus dieser durch Offenlassen von *i* ins Freie (es ist jetzt kein Chlor mehr darin).

Fig. 148. Fig. 149.



Ist nun der Inhalt von *A* zum Verpacken fertig, so schließt man *a* ab, verbindet *b* mit *e*, um das frische Chlor nach *B* zu führen, und läßt das Gas über *h*, *q*, *H*, *r*, *i* nach *C*, von dort, nachdem inzwischen *A* entleert und mit frischem Kalk gefüllt worden ist, über *f*, *n*, *F*, *m*, *l*, *E*, *k* und *d* nach *A*, und durch *g* in die Luft gehen. Endlich läßt man das frische Gas zuerst durch *c* nnd *f* nach *C* gehen, von dort durch *i*, *r*, *H*, *q*, *p*, *G*, *o* und *g* nach *A* und schließlich durch *d*, *K*, *E*, *l* und *e* nach *B*, durch *h* ins Freie.

Jahne (Polyt. Journ. 263, 387) beschreibt die Arbeit mit einem Vierkammersysteme, wobei nur so viel als interessant hervorzuheben ist, daß die mit frischem Kalk beschickte Kammer durch Aufnahme des aus der fertigen Kammer verdrängten Gases auf 7 Proc. bleichendes Chlor kommt, während der Gehalt der mittleren Kammern nicht erheblich steigt, bis sie frisches Chlor aus den Entwicklern empfangen.

Die Beschickung der Kammern mit Kalkhydrat erfolgt in England in folgender Weise. Es wird über den Boden eine Schicht Kalkhydrat von nicht mehr als durchschnittlich 75 bis 100 mm Höhe ausgebreitet und geebnet; wenn man höhere Schichten anwendet, so kann man sie nicht durch und durch in Chlorkalk verwandeln. An anderen Orten in England selbst, und gewöhnlich in Frankreich und Deutschland, macht man erheblich dünnere Schichten, 5 cm bis hinunter zu $2^1/_2$ cm, kommt aber dann mit einer einzigen Chlorirung, ohne Umschaufeln, auf volle Stärke. Andererseits kann man bei dem Mehrkammersystem tiefere Schichten anwenden, wie wir unten sehen werden.

Fig. 150.



Um die Absorption des Chlorgases möglichst zu befördern, giebt man dem Kalk dadurch eine größere Oberfläche, daß man ihn in wellenförmige Furchen legt, wozu ein hölzerner Rechen von der Form von Fig. 150 dient. Die Wellenberge sind etwa 125 mm, die Thäler 50 bis 60 mm tief. Die Thüren werden

dann eingesetzt und alle Fugen mit fettem Kalkbrei, dem man häufig etwas Salz zusetzt, dicht verschmiert; zuweilen wird auch Thonbrei genommen, was aber weniger reinlich ist. Der Thon wird am besten mit Chlorcalciumlösung angemacht, um ihn immer feucht zu halten und das Entstehen von Rissen zu verhindern. Sehr gut dienlich ist es auch, die Fugen mit braunem Papier und Kleister zu verkleben.

Die Chlorirungsarbeit selbst ist natürlich verschieden, je nachdem man, wie dies früher in England das Gewöhnliche war, jede Kammer für sich allein behandelt, oder aber, wie dies in anderen Fabriken von jeher üblich war, mehrere Kammern nach dem S. 399 ff. erwähnten Principe mit einander combinirt.

Im ersteren Falle läßt man das Chlorgas, wie gewöhnlich, von der Decke aus, meist im Mittelpunkte der Kammer, ein, läßt aber ein kleines Luftloch in einer der Thüren ungefähr in Mannshöhe offen, das erst geschlossen wird, wenn dort Chlor herauskommt. Anfangs findet die Absorption des Chlors sehr rasch statt, wie man durch die Beobachtungsfenster sehen kann; das oben einströmende grüne Chlorgas sinkt sofort zu Boden, und seine grüne Farbe verschwindet dort.

Wenn man dafür gesorgt hat, daß die Luft entweicht, so ist in diesem Stadium noch wenig Besorgniß, daß Gas nach außen entweicht. Mit der Zeit aber sättigt sich natürlich das Kalkhydrat, namentlich oberflächlich, so weit, daß es das Chlorgas nicht mehr so begierig aufnimmt, und jetzt muß schon ein gewisser Druck in der Kammer herrschen, damit das Gas noch gut absorbirt werde. Natürlich ist auch jetzt besondere Sorgfalt auf das Dichthalten der Fugen an den Thüren u. s. w. zu verwenden; vor allem aber ist das Dämpfen der Chlorentwickler nicht zu übertreiben, welches sich jedesmal durch größeren Druck in den Kammern fühlbar macht. Außerdem führt zu starkes Dämpfen dahin, daß trotz einer langen Rohrleitung und vorhandener Sammelkästen doch Salzsäure und Wasserdampf in die Kammern gelangen, wo sie durch Bildung von Chlorcalcium und von feuchten Klumpen viel Unheil anrichten; die Erhöhung der Temperatur in den Kammern durch das warme Chlorgas ist ebenfalls sehr nachtheilig. Ungemein wird die Arbeit in diesem Stadium erleichtert, wenn man schon wieder eine frische Kammer mit Kalkhydrat bereit hat, in welche man den Ueberschuß des Gases aus der ersten Kammer abführen kann; dann hat man viel weniger von Gasausbrüchen zu fürchten. Die Glasfenster sind ein ganz vorzügliches Mittel zur Controle des Vorganges, welches man, wenn man sich einmal daran gewöhnt hat, gar nicht mehr entbehren kann. Wenn die Kammer sehr grün wird, so hört man auf, ihr Gas zuzuführen, und wartet einige Stunden ab, ob sie das in ihr befindliche Gas noch aufnimmt; geschieht dies in verhältnißmäßig kurzer Zeit, so muß man ihr noch etwas Gas zuführen; dauert es aber 12 Stunden oder länger, ehe die Kammer „bleich“ wird, so ist es Zeit sie aufzumachen. Gewöhnlich dauert es etwa 24 Stunden, bis eine Kammer das Maximum an Chlor aufgenommen hat.

Die Arbeit mit mehreren combinirten Kammern (S. 399 ff.) ist schon darum leichter und angenehmer, als die eben beschriebene, weil hierbei ganz ohne Druck gearbeitet wird. Das frische Chlorgas geht immer in die am

längsten arbeitende Kammer, der Ueberschuß desselben geht von selbst in die nächste, viel weniger gesättigte Kammer und die Luft aus dieser muß schließlich noch durch eine mit frischem Kalk beschickte Kammer gehen, wo das letzte Chlor zur Absorption kommt, so daß diese Kammer mit der äußeren Luft communiciren kann. Hierdurch wird nicht nur ein schädlicher Druck auf die Fugen der Kammerthüren u. s. w. vermieden, sondern auch die Wasserverschlüsse der Chlorentwickler selbst werden dann viel weniger auf Druck beansprucht, während bei dem Einkammer-Verfahren viel leichter ein Ausblasen des Chlors an den Entwicklern vorkommt, das zu den unangenehmsten Vorfällen in einer Sodafabrik gehört.

Bei dem Mehrkammer-Systeme kann man auch mit höheren Kalkschichten, bis 20 cm, arbeiten, und doch vollkommen ebenso starken Chlorkalk wie sonst bei der niedrigeren Schicht (S. 400) erhalten.

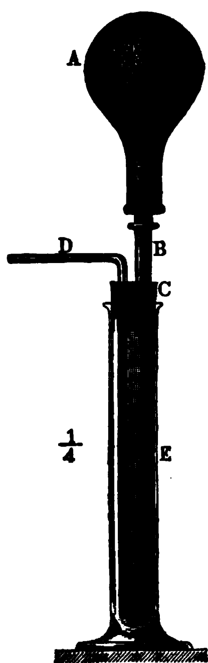
(Das schon in der ersten Auflage dieses Werkes, 1880, als das einzig richtige hingestellte Mehrkammer-System wird in dem 22. amtlichen Alkali Report für 1885, S. 8, als ganz neue, besondere Errungenschaft der großen Newcastle Chemical Company hingestellt, welche es gestattet habe, stärkeren Chlorkalk als je früher zu machen und dabei kein Chlor zu verlieren und keinen Gestank zu verursachen!)

Das Oeffnen der Kammerthüren gehörte früher zu den schlimmsten Arbeiten einer Sodafabrik, bei der nicht nur in dieser selbst, sondern manchmal in einer Entfernung von mehreren Kilometern eine unerträgliche Belästigung durch das ausströmende Chlorgas erzeugt wurde. Wo man nicht sparsam mit dem Kammerraume war, konnte man diesen Uebelstand vermindern, indem man eine fertige Kammer mehrere Stunden, womöglich über Nacht, stehen ließ, wobei das meiste noch vorhandene Chlor von dem Chlorkalk am Boden aufgenommen wird; aber dies war eine unsichere und stets nur ganz unvollkommene Maßregel, und schon damals wurden in manchen Fabriken andere Verfahren der Art eingeschlagen, wie sie heute allgemein üblich sind, um die Belästigung der Nachbarschaft auf ein Minimum zu reduciren.

Um das Jahr 1884 wurden die englischen Alkali-Inspectoren durch viele Klagen auf diesen Uebelstand aufmerksam und stellten Untersuchungen an, aus denen sich ergab, daß z. B. im Newcastle-Districte die beim Oeffnen der Kammern austretende Luft im Durchschnitt 12 grains Chlor im Cubikfuß (= 25,6 g pro Cubikmeter), zuweilen aber bis 100 grains (= 230 g pro Cubikmeter) enthielt, während schon $2^1/_2$ grains (= 5,75 g pro Cubikmeter) die Grenze ist, oberhalb deren die ausströmende Luft schon in größerer Entfernung große Unannehmlichkeit verursacht. Durch gütliche Vereinbarung mit den Fabriken wurde also anfangs der letzterwähnte Betrag von $2^1/_2$ grains pro Cubikfuß als die obere Grenze des Chlorgehaltes der Kammerluft vor dem Oeffnen der Kammer festgesetzt. Doch war dies augenscheinlich nicht allgemein durchzuführen, denn durch eine Verordnung vom 1. November 1886 (23. Report p. 13) wurde eine Grenze von 5 grains pro Cubikfuß (= 11,5 g pro Cubikmeter) festgesetzt, oberhalb deren die Fabriken gerichtlich verfolgt werden sollten, was aber in keinem einzigen Falle nöthig war.

Zur Prüfung der Kammerluft auf ihren Chlorgehalt wird in England von den Inspectoren eine mit Calciumcarbonat versetzte Lösung von Natriumarsenit in Jodkalium angewendet, durch welche mittelst einer Fingerpumpe (Kautschukbirne) die zu prüfende Luft hindurchgesogen wird, bis eine auftretende Färbung die Gegenwart von mehr Chlor zeigt, als das Arsenit oxydiren konnte. Der angewendete Apparat ist in Fig. 151 gezeigt. *A* ist eine gewöhnliche Kautschukspritze von vier Unzen (circa 100 ccm) Inhalt, in deren Mundstück ein kleines Loch *B* gebohrt ist; das Ende dieses Rohres geht durch den Kork *C*, ebenso ein rechtwinkeliges Glasrohr *D*, das in den Cylinder *E* fast bis zum Boden eintaucht. Das untere Ende von *D* muß so weit verengert sein, daß man nur eine feine Nähnadel durchführen kann. Man füllt *E* mit der Lösung, welche unten beschrieben werden wird, führt das äußere Ende von *D* in ein Loch in der Kammerwand, 0,6 m über dem Boden, ein, drückt die Birne *A* mit der Hand möglichst gut zusammen, verschließt das Loch *B* dicht mit dem Finger und hebt den Druck auf *A* auf. Indem sich der Kautschuk ausdehnt, wird der Apparat Kammerluft durch *D* und die Flüssigkeit in *E* saugen. Wenn dies beendigt ist, wiederholt man das Spiel, und bemerkt die Zahl der Birnenfüllungen, welche nöthig ist, um die Flüssigkeit in *E* zu färben. Jede Birnenfüllung = 4 Unzen enspricht $^1/_{250}$ Cubikfuß. Eine Lösung, bei der zehn Birnenfüllungen $2^1/_2$ grains Chlor im Cubikfuß (also fünf Füllungen 5 grains) anzeigen, wird wie folgt bereitet (22. Alkali Report p. 54): 0,3485 g arsenige Säure, aufgelöst in Soda und mit Schwefelsäure neutralisirt, 25 g Jodkalium, 5 g gefälltes Calciumcarbonat, sechs bis zehn Tropfen Ammoniak, alles auf ein Liter Wasser verdünnt; hiervon wird für jede Probe 26 ccm verwendet, unter Zusatz von ein wenig Stärkekleister.

Fig. 151.



Fleming-Stark (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 311) benutzt statt des beschriebenen Apparates einen Orsat-Apparat; ebenso kann man selbstverständlich jeden anderen gasanalytischen Apparat verwenden.

Das einfachste Verfahren zur Abstellung des durch Austreten von Chlor verursachten Uebelstandes ist es, vor Oeffnung einer Kammer den Luftraum derselben mit dem Schornstein in Verbindung zu setzen. Zu diesem Zwecke sind die Kammern an einem Ende nahe über dem Boden mit einem für gewöhnlich verschlossenen Seitenstutzen versehen, den man durch einen Blei- oder Thonkrümmer mit einem im Boden verlaufenden, nach dem Kamin führenden Zugcanal verbinden kann; gleichzeitig öffnet man einen am entgegengesetzten Ende der Kammer in deren Decke befindlichen Verschluß. Hier wird also frische Luft eintreten und das in der Kammer befindliche Gas in den Kaminzug drängen. Wenn übrigens der Kamin nicht sehr hoch und weit ist und sehr viel Feuergase von Sodaöfen ꝛc.

führt, so wird das durch ihn entweichende Chlorgas zwar nicht in der Fabrik, aber um so mehr weiterhin lästig fallen; man sollte also dann in den Zugcanal vor dem Kamin noch einen Kalkthurm u. dergl. einschalten, was freilich umständlich ist und kein weiter brauchbares Product giebt, aber den beabsichtigten Zweck allerdings gut erfüllt.

Weitaus rationeller und gleichzeitig sparsamer gestaltet sich die Verdrängung des Gases bei dem Mehrkammer-Systeme. Hier muß man einfach die letzte, mit frischem Kalk beschickte Kammer mit dem Kaminzug, oder bei Nichtvorhandensein eines solchen mit einem Injector in Verbindung setzen, ehe man den Lufteinlaß der ersten, den fertigen Chlorkalk enthaltenden Kammer öffnet. Dann wird die frische, in diese Kammer eintretende Luft das chlorhaltige Gas in die

Fig. 152.

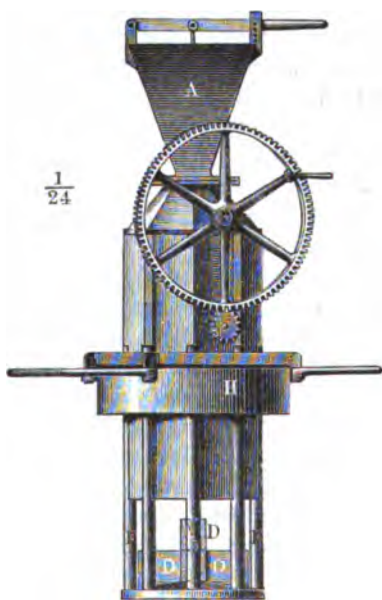
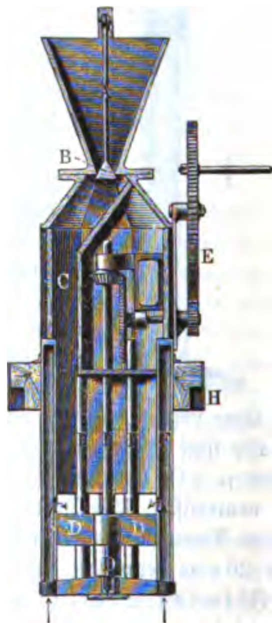


Fig. 153.

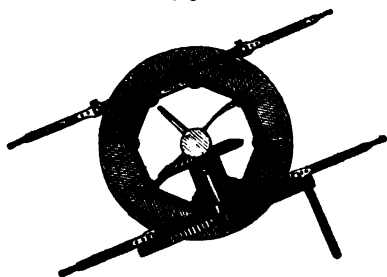


mittlere Kammer und aus dieser in die letzte drängen, ohne daß Chlor verloren geht oder Gestank verursacht werden kann, da eben der frische Kalk in der letzten Kammer alles zurückhält. Es ist sehr zweckmäßig, die frische Luft vorher durch einen kleinen bleiernen, mit ein wenig 60 grädiger Schwefelsäure gespeisten Koksthurm zu leiten, um sie ganz trocken in die Kammer zu bringen; hierdurch wird die sonst stets durch die Luftfeuchtigkeit eintretende Gehaltsverminderung vermieden. Das Durchleiten von Luft muß manchmal bis 12 Stunden fortgesetzt werden, um alles Chlor aus der Kammerluft zu entfernen; bei Abzugsröhren von 0,4 bis 0,5 m Weite genügt aber viel kürzere Zeit.

Die englischen Inspectoren waren mit der beschriebenen Art der Gasabsorption doch nicht ganz zufrieden, weil manchmal, wie sie angaben, in der Eile die Kammer

doch aufgemacht werde, ehe man dem Gase Zeit genug zum Abziehen nach einer frisch beschickten Kammer gelassen habe, und empfehlen daher als sicherer das Einstreuen von Kalkstaub durch die Kammerdecke. Dieses Verfahren war schon früher ausgeübt worden, aber nur durch Handarbeit, und in Folge dessen in unvollkommener und unregelmäßiger Weise. Vollkommen erreicht wird aber der Zweck durch den Apparat von Brock und Minton (Engl. Pat. Nr. 7199, 1886), den die Inspectoren als ausgezeichnet wirksam und in mehreren Fabriken erprobt empfehlen; er ist in Fig. 152 bis 154 gezeigt. *A* ist ein Trichter für Kalkstaub, *B* ein Ventil zur Regulirung des Austritts, *D* ein Flügelrad, welches den Staub in der Kammer herumschleudert, *E* Vorgelege zur Bewegung des Flügelrades, wofür Handbetrieb genügt; alles bis auf den untersten, innerhalb der Kammer befindlichen Theil ist in einem Kasten eingeschlossen. In der Nähe von *D* ist eine Oeffnung zum Auslassen des Staubes in die Kammeratmosphäre. Als Stütze der Maschine dienen acht Eisenröhren *F*, mit Oeffnungen *I* dicht unterhalb der Kammerdecke; dies hilft bei der Mischung des Kalkstaubes mit den Kammergasen mit, indem bei der Umdrehung des Wandflügels Luft durch *F'* aufgesaugt und durch *I* ausgestoßen wird. Für je 10 m der Kammerlänge wird eine solche Maschine angewendet und in einem entsprechenden Loche durch den Flantsch *H* eingepaßt.

Fig. 154.



Mittelst dieser Maschine erreicht man die Verringerung des Chlors in den Kammergasen auf weniger als 1 grain pro Cubikfuß, und erhält doch dabei völlig starken Chlorkalk von 37,5 bis 38 Proc. Bei einem Kamininhalte von zehn Tonnen Chlorkalk braucht man etwa 200 kg Kalk und erhält etwa 300 kg mehr Chlorkalk.

Derselbe Zweck wie bei Brock und Minton's Apparat wird nach einer Erfindung von Mooney dadurch erreicht, daß das Kalkhydrat in einem Trichter herabfällt, der sich unten rechtwinkelig abbiegt, und dort durch einen aus einer Oeffnung von 3 mm Weite ausströmenden Strahl von comprimirter Luft in Form einer Wolke fortgeschleudert wird (Alkali Report Nr. 28, p. 17).

Nach Oeffnung der Thüren untersucht man sofort den Inhalt der Kammer. Jedenfalls wird derselbe schon an der Oberfläche eine Kruste von Chlorkalk zeigen; aber nur bei sehr dünner Schicht (nicht über 50 mm) wird es gelingen, durch eine einzige Operation Chlorkalk von der im Handel üblichen Stärke von 35° zu gewinnen. Eine Untersuchung im Laboratorium zeigt natürlich mit Sicherheit, wie weit die Sättigung vorgeschritten ist; aber die Arbeiter können schon an empirischen Proben mit ziemlicher Sicherheit beurtheilen, ob das Product fertig ist oder nicht. Der Inhalt der Kammer soll aus ziemlich schweren, nicht pulverigen, aber leicht zerdrückbaren Schollen bestehen. Wenn man etwas Chlorkalk mit einer Schaufel aufnimmt und wegwirft, so soll das Pulver schwer zu Boden fallen, nicht in leichten Staubwolken aufwirbeln; letztere rühren von Kalkhydrat

her. Ferner soll eine gut gemischte Probe beim Kneten mit den Fingern sich zu einer zähen Masse verreiben lassen; nur sehr guter, starker Chlorkalk thut dies. Wie gesagt, das erste Mal kann man dies bei tieferer Schicht nicht erwarten; der Chlorkalk zeigt dann meist nur 25 bis höchstens 30 Proc. wirksames Chlor.

Um nun ganz starken Chlorkalk zu erhalten, muß der Inhalt der Kammer gut umgeschaufelt, alle Knollen mit der Schaufel zerdrückt, und namentlich das am Boden Befindliche zu oberst gekehrt werden. Alsdann legt man die Oberfläche wiederum in wellenförmige Furchen, verschließt die Thüren und giebt von Neuem Gas auf. Man hat auch, um das Aufmachen der Thüren und alle damit verbundenen Uebelstände zu vermeiden, das Umkrücken durch vermittelst Stopfbüchsen eingeführte Stangen zu bewirken versucht, aber ohne Erfolg. Natürlich findet das, was oben S. 401 über die Vorsicht beim Sättigen mit Chlorgas gesagt worden ist, hier noch verstärkte Anwendung. Wenn aber die Kammer durchaus kein Gas mehr aufnehmen will, so schließt man den Gasstrom ab, überläßt die Kammer auf 12 oder 24 Stunden der Ruhe, damit der Kalk noch möglichst viel Gas absorbiren kann, und öffnet sie wiederum unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie das erste Mal. Entschieden am vortheilhafteste n ist es, die mit Gas gefüllte, ganz fertige Kammer mit einer frisch mit Kalk beschickten in Verbindung zu setzen, wobei das Chlorgas bald nach letzterer hinübergezogen wird (S. 404). Man wird jetzt, wenn nicht etwas vernachlässigt worden ist, in der Regel das Product hinreichend stark zum Verpacken finden. Für eine Garantie von 35 Proc. in der Verkaufswaare soll der Chlorkalk in der Kammer mindestens 36 Proc. zeigen, da ja beim Verpacken und Probeziehen immer etwas Chlor verloren geht. Wenn man freilich schlecht ausgewählten, schlecht gebrannten, schlecht gelöschten oder gesiebten Kalk angewendet hat; wenn der Braunstein Kohlensäure enthält; wenn zu stark gedämpft worden ist, und somit erhebliche Mengen von Salzsäure und Wasser mit in die Kammer gekommen sind, so kann man keinen starken Chlorkalk erwarten. Findet man also z. B. nur 33 oder 34 oder selbst 35°, so wird es allerdings nöthig sein, die Kammer noch einmal umzuschaufeln, abzuschließen und etwas mehr Gas zu geben; kommt aber auch beim dritten Male das Product noch nicht auf 36°, so muß man es eben verpacken, wie es ist, und als solches los zu werden suchen. Wenn man nämlich eine unter den Umständen schon gesättigte Partie Chlorkalk noch längere Zeit mit frischem Chlor behandelt, so geht dieselbe in ihrer Stärke wiederum zurück, und zwar in ganz bedeutendem Maße. Manche Arbeiter glauben sich hier helfen zu können, wenn sie etwas frisches Kalkhydrat aufstreuen, ehe sie frisches Gas geben; ich habe hiervon nie einen wesentlichen Erfolg gesehen, habe aber in mehreren Fällen eine Kammer von 33 bis 34 Proc. Gehalt noch gut verwerthet, indem ich eine andere mit ganz besonderer Sorgfalt auf 38 bis 39 Proc. brachte, und den Inhalt der beiden mischte und zusammen verpacken ließ.

Die ganze Arbeit, vom frischen Kalk bis zum fertigen Chlorkalk, dauert etwa eine Woche.

In England wird der Chlorkalk stets wie er ist verpackt, in Frankreich dagegen in der Regel durch Sieben von den gröberen Klumpen getrennt; dabei wird

er wohl ein wenig an Gehalt verlieren, sich aber nachher um so besser halten, namentlich weil er dabei vollständig auskühlt.

Sehr wichtig ist für die Erzeugung von bestem, stärkstem Chlorkalk eine langsame, allmälige Gaszuführung. Je langsamer, desto besser, ist eine praktische Regel; gerade das System der hohen Kammern wirkt auch in dieser Hinsicht besser, als dasjenige der flachen Kammern, weil das neu ankommende Chlorgas sich doch immer schon etwas mit der alten Kammerluft vermischt, ehe es an den Kalk gelangt. Versuche, die man bei einem und demselben System gemacht hat, das Gas einmal oben, das andere Mal unten einzuleiten, haben gezeigt, daß nur im ersteren Falle höchstgrädiger Chlorkalk erhalten wurde. Augenscheinlich rührt diese Schädlichkeit einer schnelleren Einführung des Chlors und directerer Wirkung desselben auf den Kalk von zu starker Temperaturerhöhung her. Bei der Absorption des Chlors durch Kalkhydrat wird viel Wärme frei, und unter ungünstigen Verhältnissen soll dabei die Temperatur nach Morin auf 119° steigen können, wobei jedenfalls schon viel Calciumchlorat entsteht. Nach Berzelius soll sogar schon eine Temperatur von 20° für die Chlorkalkbildung ungünstig sein; dies ist jedoch jedenfalls übertrieben. Beobachtungen über diesen Gegenstand sind von Scheurer-Kestner angestellt worden (Compt. rend. **65**, 894; Wagner's Jahresber. 1868, S. 216). Er fand, daß bei manchen Versuchen die höchste Temperatur sich in den obersten Schichten erzeugt, bei anderen umgekehrt in den untersten; sie stieg bis 55°, wobei aber noch ein sehr guter Chlorkalk (von 116° nach Gay-Lussac) resultirte; bis dahin könne also die Temperatur ohne Nachtheil steigen. Bei großem Ueberschuß von Chlor erhitzt sich freilich das Kalkhydrat bis auf 80 bis 90°, das Product ist aber dann schon in beginnender Zersetzung begriffen. Nach Scheurer-Kestner wäre der höchste Chlorgehalt gerade an den heißesten (bis 55°) Stellen erreicht worden, also eine gewisse Temperaturerhöhung zur Bildung von Chlorkalk geradezu vortheilhaft. Auch nach den Beobachtungen von mir und Schäppi (S. 375) ist eine Temperatur von 40 bis 45° die günstigste für die Bildung von starkem Chlorkalk. Es existirt sogar ein englisches Patentgesuch von Cook (6. Februar 1877), wonach man den Chlorirungsraum oder das Chlor schon in den Leitungsröhren mit Dampf erwärmen soll; doch ist ihm, was höchst selten vorkommt, selbst der vorläufige Schutz für diese Erfindung abgeschlagen worden. Im Gegensatz zu alledem steht die gewöhnliche Beobachtung der Praxis, daß der Chlorkalk um so besser ausfällt, je kühler man die Kammern halten kann. Darum sind auch die Bleikammern den Steinkammern vorzuziehen; darum kann man auch nach übereinstimmenden Erfahrungen im Winter viel leichter als im Sommer starken Chlorkalk machen. In Frankreich läßt man sich gerade wegen des wärmeren Klimas in der Regel im Sommer nicht auf stärkeren Chlorkalk als 30 bis höchstens 32 Proc. Chlor ein.

Der anscheinende Widerspruch dieser praktischen Erfahrungen mit den oben angeführten Beobachtungen über die für die Chlorkalkbildung günstigste Temperatur ist wohl dadurch zu lösen, daß unmittelbar oberhalb des Optimums der Temperatur für die Chlorkalkbildung der kritische Punkt kommt, wo Chlorat entsteht, und daß es im Großen nicht so leicht ist wie im Kleinen, die Temperatur

gerade an jener Grenze zu halten, daß man also, um sicher zu gehen, erheblich darunter bleiben muß.

Hiermit steht im Einklang die mir von Benker (früher in Rouen) mündlich mitgetheilte Erfahrung, daß man unter sonst gleichen Umständen statt eines Chlorkalks von 110° Gay-Lussac einen solchen von 120° erzielen kann, wenn man zugleich mit dem Chlor vermittelst einer Luftpumpe noch 50 Proc. atmosphärische Luft in die Kammer bringt. Jedenfalls spielt hier die Hauptrolle die dabei hervorgebrachte Temperaturerniedrigung; doch wirkt auch vielleicht die mäßige Verdünnung des Chlorgases hindernd auf die Bildung von chlorsaurem Kalk. Es sollen sich bei dieser Arbeitsweise keine harten Krusten bilden, und der Proceß sehr regelmäßig verlaufen.

Es ist nämlich sicher, daß, wenn der chlorometrische Gehalt des Chlorkalks sein Maximum erreicht hat, er durch überschüssig zuströmendes Chlor wieder reducirt wird. Ueber die zersetzende Wirkung des Chlors auf Chlorkalk resp. unterchlorigsaure Salze vergl. oben S. 371. Scheurer-Kestner hat durch eine Versuchsreihe constatirt, daß die obersten Schichten des Chlorkalks in der Kammer, welche ja mit dem Gase in unmittelbarer Berührung sind und die chlorreichsten sein müßten, stets weniger wirksames Chlor zeigen, als die darunter liegende Schicht. Uebrigens wird dies zum Theil auch daran liegen, daß die mit dem Chlor hinübergerissene Salzsäure in diesen obersten Schichten absorbirt wird. Mir begegnete es einmal, daß ein 33procentiger Chlorkalk, welcher durch einen Ueberschuß von Chlor auf 35 Proc. gebracht werden sollte, auf 27 Proc. wirksames Chlor herabsank. Damit stimmt auch die oben angeführte Beobachtung, daß man leicht schwachen Chlorkalk bekommt, wenn man das Chlor dicht über dem Kalk einführt.

Nach Opl (Deutsch. Pat. Nr. 23587) würde eine Kalkschicht von 1 qm Fläche und 1 m Höhe = 500 kg unter einem Drucke von 10 m Wasser in der Stunde 57 kg Chlor absorbiren, die erforderlichen 250 kg also in 4,3 Stunden aufnehmen, was aber wegen der Wärmeentwickelung nicht angeht. Letztere muß unschädlich gemacht werden, entweder durch Abkühlung oder durch Verdünnung mit Luft [letzteres ist schon lange vorher geschehen und in der ersten Auflage dieses Buches bekannt gegeben worden, vergl. oben Benker's Mittheilung]. Opl's Kammer hat einen doppelten Lattenboden, bestehend aus mit Leinöl getränktem Holz; zwischen beide Böden kommt Leinwand. Zum Absaugen der Luft und Durchdrücken des Chlorgases dient eine Wasserluftpumpe, deren Wasser gleich zum Kühlen angewendet werden kann, indem man es auf die Kammerdecke fließen läßt; von da fließt es an den Wänden herab und in einer Rinne, oberhalb des gußeisernen Bodentheiles, weg. Das Chlor wird oben unter Druck eingeführt und der Proceß beendigt, wenn es unter dem Roste auftritt. Um höchstgrädigen Chlorkalk (120 bis 125° Gay-Lussac) zu erzeugen, muß man das Chlor zuerst in einer besonderen Kammer durch gemahlenen, ungelöschten Kalk reinigen, wozu 2 bis 4 Proc. Kalkmehl vom Gewichte des Chlorkalks ausreichen. Man soll mit diesem Apparate eine Kalkschicht von dem Zehnfachen der gewöhnlichen Dicke anwenden und keinen Chlorverlust erleiden.

Solvay (Engl. Pat. Nr. 839, 1880) formt gelöschten Kalk zu kleinen

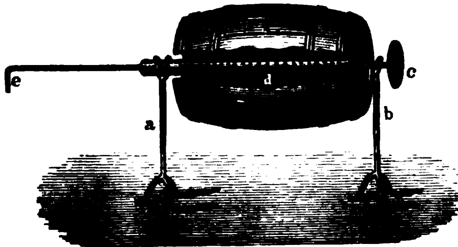
Kugeln, mit denen er einen Cylinder füllt, in den das Chlorgas unten eintritt.

Verlust an Stärke beim Packen. Der Unterschied zwischen dem Gehalte einer aus den Kammern gezogenen Durchschnittsprobe und dem des fertig verpackten Chlorgehaltes kommt zum Theil auf Rechnung eines Verlustes von Chlor, wohl hauptsächlich demjenigen, welches nur mechanisch in den Zwischenräumen der Chlorkalktheilchen zurückgehalten war, zum Theil aber auf die der Absorption von Feuchtigkeit während des Mischens und Verpackens, wodurch natürlich das Gewicht entsprechend zunimmt. Dieser Unterschied im Gehalte beträgt in der Regel etwa 1 Proc. Chlor = 3° Gay-Lussac.

Mechanische Chlorkalkapparate.

Anderweitige Formen von Absorptionsapparaten für Chlor sind vielfach versucht worden, aber bis ganz neuerdings ohne Erfolg, abgesehen natürlich von den Deacon'schen Kammern für ganz verdünntes Chlorgas (S. 358 ff.). Schon 1816 sollen (nach Richardson und Watt's Chem. Technol. 3, 375) Oberkampf und Widmer rotirende Cylinder vorgeschlagen haben, und dies soll die erste Form der Chlorkalkfabrikation in Deutschland gewesen sein. Die Skizze Fig. 155 versinnlicht ihren Apparat. Das Faß *A* wurde zu $^2/_3$ mit Kalkhydrat gefüllt; das Chlorgas trat durch die durchbrochene Röhre *d* ein, in welche das kleinere von den Entwicklern kommende Rohr *e* eingekittet war. Das Faß ruhte auf den Trägern *a* und *b* und wurde durch eine Handhabe u. dergl. bei *c* umgedreht. Eine andere Vorrichtung der Art wird am selben Orte als in England ausgeführt beschrieben und ist in den Fig. 156 u. 157 (a. f. S.) versinnlicht. *AAA* sind Cylinder von 6 mm starkem Eisenblech von 1,5 m Durchmesser und 4,2 m Länge, inwendig mit Cement überzogen; sie haben an einem Ende Mannlöcher *BB* und sind auf einem Holzgerüst so hoch über der Hüttensohle aufgestellt, daß der Chlorkalk aus ihnen durch ein Sieb in die Versandfässer fallen kann. Die Achsen *cc* sind hohl und durchbohrt, so daß das Gas in die Cylinder eintreten kann; es kommt von den Entwicklern durch die Röhren *DDD*. Die Cylinder werden durch die Zahnräder *EE* vermittelst der endlosen Schraube *EF* auf der Hauptwelle *G* getrieben; man kann durch Hin- und Herschieben der Schrauben *FF* jeden Cylinder ein- oder ausrücken. Die Bewegung ist sehr langsam, nur 12 bis 15 Touren pro Stunde. Jeder Cylinder wird mit 700 kg Kalkhydrat beschickt. (Hierbei wird jedenfalls der Kalk zu warm und nur schwacher Chlorkalk erzeugt werden.)

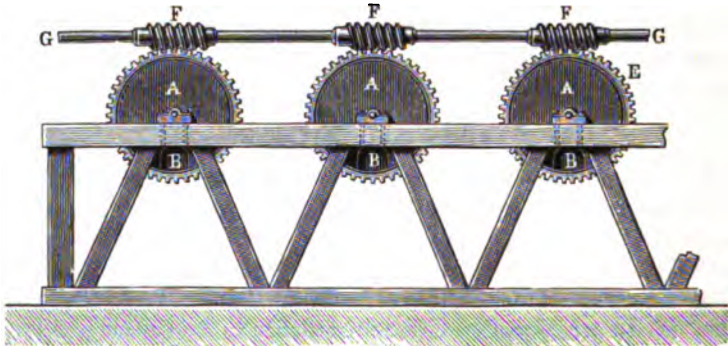
Fig. 155.



Oefter ist die Darstellung von Chlorkalk durch Einfallen von Kalkhydrat in einen Thurm oder Schacht vorgeschlagen worden, in welchem Chlorgas aufwärts

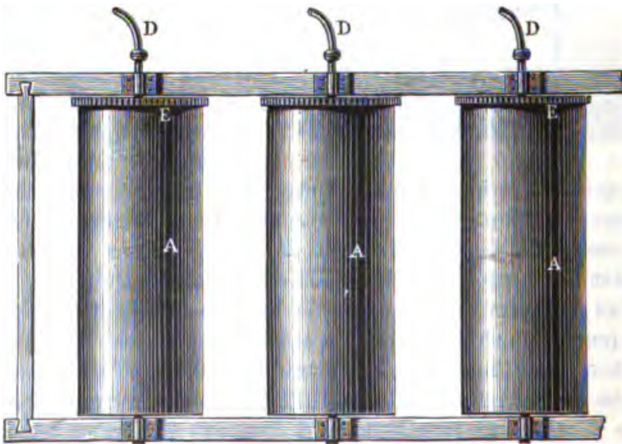
steigt, z. B. von Larkin, Leighton und White (Engl. Pat. Nr. 1357, 1871) und Leather (Nr. 2308, 1871); namentlich bezieht sich dies auch auf mit Luft ꝛc. verdünntes Chlor; ferner von Bramwell (Nr. 2962, 1871) und von Hargreaves (Deutsch. Pat. Nr. 43, 10. Juli 1877; Polyt. Journ. 230, 420); Letzterer wendet einen doppelwandigen, verticalen Cylinder an, in welchem eine Reihe

Fig. 156.



von hohlen horizontalen Scheidewänden angebracht sind; in allen diesen Doppelwänden circulirt kaltes Wasser. Durch eine Reihe von Schabern wird der oben continuirlich durch einen Elevator eingeschüttete Kalk allmälig von einer Etage zur anderen herabgeschafft, abwechselnd im Centrum und an der Peripherie; unten

Fig 157.



kommt fertiger Chlorkalk heraus. Der ganze Apparat gleicht, abgesehen von den hohlen Wänden, selbst in den Einzelheiten fast ganz dem Mac Dougal'schen Pyritbrenner (Bd. I, S. 239); auch dem Sodatrockenapparate von Solvay, Bd. III, S. 75. Ebenso der Apparat von Kellner (Engl. Pat. Nr. 20037, 1891).

Ganz ähnlich den vorigen ist der Apparat von Kopfer (Deutsch. Pat. Nr. 9398), bestehend aus einer 4 m hohen achteckigen Absorptionskammer, in deren Decke der Kalk durch eine Schleudertrommel mit 600 bis 1200 Minuten-Umdrehungen, mit Drahtnetz von 5 mm Maschenweite bespannt, ausgestreut wird. Analog ist der Apparat von Fehres (Deutsch. Pat. Nr. 24702), der den Kalk durch eine Schnecke einführt und durch Einblasen von Luft zerstäubt. W. J. und L. M. Fraser (Engl. Pat. Nr. 20055, 1892) wenden eine senkrechte Kammer an, in der der Kalk fortwährend durch eine Becherkette gehoben und auf feste, geneigte Flächen ausgeschüttet wird.

Platt (Engl. Pat. Nr. 728, 1867) beschreibt einen Thurm mit schiefen, mechanisch geschüttelten Einlagen, abwechselnd an gegenüber liegenden Seiten angebracht.

Horizontale Apparate sind folgende: Ribbell (Engl. Pat. Nr. 2316, 1875) beschreibt einen Apparat mit archimedischer Schraube von eigenthümlicher Construction, welche abgekühlt werden kann; der frische Kalk geht am einen Ende hinein und kommt am anderen heraus. Genau auf dasselbe kommt der Apparat von Malétra heraus (Deutsch. Pat. Nr. 1006, 6. October 1877), nämlich ein horizontaler eisenblechener Cylinder von 4 m Länge und 1,80 m Durchmesser mit seitlichen und unteren Thüren; eine centrale Achse mit spiralig angesetzten Armen und Blechschaufeln von 25 × 15 cm Fläche hält das im Cylinder befindliche Kalkpulver durch 12 bis 20 Umdrehungen in der Minute in beständiger Bewegung; das Chlorgas tritt von oben in den Cylinder ein; auch sind dort zwei Oeffnungen von 30 und 15 cm Größe mit Ventilen, um der „Wärme und Feuchtigkeit“ Austritt zu gewähren [?]. Ein Thermometer dient als Maßstab für den Gang der Operation; im Sommer kann man durch einen Wassermantel zu große Temperatursteigerung verhindern. Das fertige Product fällt durch die untere Thür in einen Wagen. Ein solcher Cylinder von 10 cbm Inhalt solle 660 kg Kalkhydrat fassen und dieses in 12 Stunden in 1000 kg Chlorkalk umwandeln. Der Erfinder beansprucht einen Vorzug seiner Methode vor den gewöhnlichen Kammern in der Schnelligkeit der Erzeugung und der Gleichmäßigkeit des Productes. (Der Apparat ist nach kurzem Betriebe wieder aufgegeben worden.)

Langer (Deutsch. Pat. Nr. 39661) ordnet in einem Troge zwei neben einander liegende Schrauben an, deren Windungen entgegengesetzt laufen und gleichzeitig so tief als irgend ohne Berührung möglich in einander eindringen und in entgegengesetzte Drehung versetzt werden.

Während wohl sämmtliche früheren mechanischen Chlorkalkapparate, wenn überhaupt ausgeführt, nach kurzem Betriebe wieder eingestellt werden mußten, weil die Maschinerie unbrauchbar wurde, oder der Chlorkalk zu schwach ausfiel, oder beides ist ein von Hasenclever patentirter Apparat (Engl. Pat. Nr. 17012, 1888), erfolgreich gewesen. Es folge hier seine Beschreibung nach der Chem.-Ind. 1891, S. 193, wie er in der chemischen Fabrik Rhenania functionirt und in Fig. 158 und 159 (a. f. S.) gezeigt ist.

Derselbe besteht aus über einander liegenden Röhren (in der Zeichnung sind deren vier angeordnet *A*, *B*, *C*, *D*) wovon, je nachdem das Quantum des

zu absorbirenden Chlorgases groß oder klein ist, eine größere oder kleinere Anzahl zu einem System vereinigt werden.

Fig. 159.

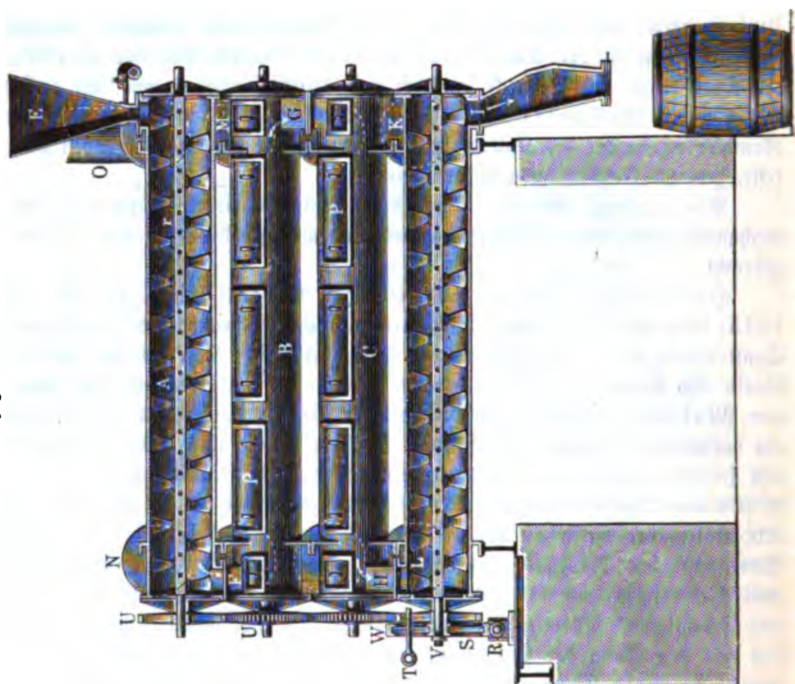
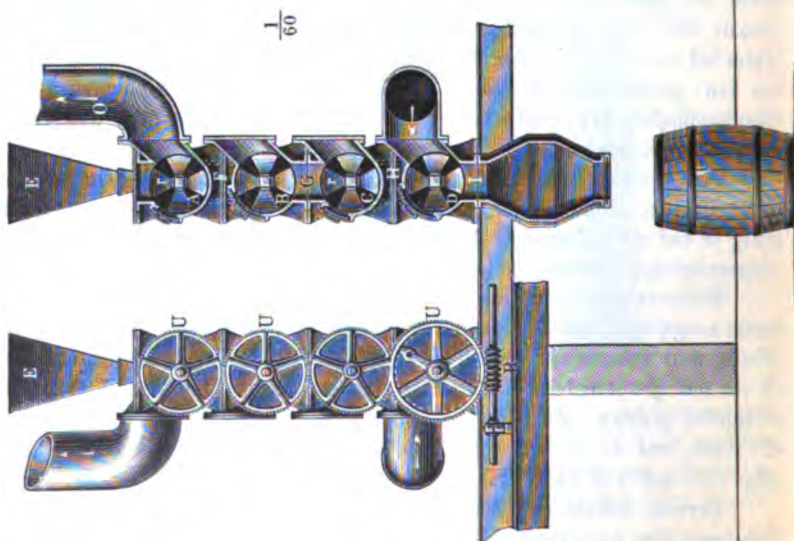


Fig. 158.



Jedes Rohr ist mit einem Rührwerk versehen, welches durch ein an einem Ende der Achse angebrachtes Stirnrad bewegt wird und gleichzeitig als Transportschnecke functionirt.

Die Achse des unteren Rührwerkes wird vermittelst Schnecke und Schneckenrad bewegt und überträgt die Bewegung durch ein Stirnrad auf die darüber liegenden Rührer. Das Schneckenrad *S* sitzt lose auf der Achse des unteren Rührwerks und wird durch einen Stift *T* mit dem Stirnrade verbunden, wenn das Rührwerk arbeiten soll. Wird der Stift *T* entfernt, so bleiben sämmtliche Rührwerke des Apparates stehen. Der Kalk, im Trichter *E* aufgegeben, wird vom oberen Rührer vorwärts nach dem anderen Ende des Rohres *A* hingeschafft und fällt durch den die Rohre *A* und *B* verbindenden Stutzen *F* in das Rohr *B*. In diesem wird der Kalk alsdann durch das Rührwerk rückwärts nach dem Stutzen *G* transportirt und fällt in das Rohr *C*. In gleicher Weise in *C* vorwärts und in *D* rückwärts bewegt, gelangt der nunmehr fertige Chlorkalk in den Sammelkasten *I* und wird von dort durch Oeffnen eines Schiebers in die zur Versendung bestimmten Fässer gefüllt.

Die Chlorgase passiren in umgekehrter Richtung die Röhren wie der Kalk. Das Gas tritt auf der Seite bei *K* in das Rohr *D* ein, geht durch das am Ende befindliche Verbindungsstück *H* nach Rohr *C* und von dort durch die Stutzen *G*, *F*, welche zum Herablassen des Kalks dienen, von einem Rohre zum anderen. Um ein zu starkes Mitreißen des feinen Kalkstaubes zu vermeiden, waren Anfangs die Gasverbindungscanäle seitlich der Rohre angelegt. Dieselben haben sich jedoch als unnöthig erwiesen. Der Trichter *E* dient zur Aufnahme des gesiebten Kalks. Derselbe hat an seinem unteren Theile eine Art Drosselklappe, welche durch einen auf einer Achse befestigten Daumen geöffnet und geschlossen wird, um die Kalkaufgabe möglichst gleichförmig und regelmäßig machen zu können.

Zur bequemen Controle der Rühr- und Transportschnecken haben die Rohre *ABCD* Oeffnungen, welche mit dem Deckel *P* dicht zu verschließen sind; es wird dadurch ermöglicht, schnell und bequem das Innere der Rohre nachzusehen und eventuelle Reinigung ꝛc. vorzunehmen.

Die Schaufeln der Rührwerke sind an ihrem äußeren Theile möglichst breit gemacht, damit bei der Bewegung derselben eine große Kalkschicht berührt und gewendet wird, um dem Chlorgase immer neue Absorptionsoberflächen zu bieten.

Um diese vier Rührwerke zu treiben, ist etwa eine Pferdekraft erforderlich. Der Arbeitslohn stellt sich auf etwa 0,6 Mk. pro Tonne fertigen Chlorkalk, einschließlich Löschen und Sieben des Kalks, Bedienung der Apparate und Verpacken der fertigen Waare.

Der Vortheil des mechanischen Apparates besteht weniger in einer Verminderung der Fabrikationskosten, als hauptsächlich in der verbesserten Art und Weise der Arbeit für die in der Chlorkalkfabrikation beschäftigten Leute. Das Einathmen von staubigem Chlorkalk und von schädlichen Gasen wird wesentlich vermindert im Vergleich zu allen sonstigen Einrichtungen.

Vier Cylinder mit Rührwerk liefern täglich circa 1000 kg Chlorkalk.

Beim Arbeiten mit concentrirtem Gase war die Absorption im mechanischen Apparate bei den ersten Versuchen so stark, daß sich der Kalk zu hoch erhitzte, der

entstandene Chlorkalk zersetzt wurde und nachher meist aus Chlorcalcium bestand. Inzwischen ist es gelungen, auch Chlorkalk mit 35 Proc. Chlor mit concentrirtem Gas zu fabriciren. Der Apparat darf in dem Falle nicht continuirlich betrieben, sondern nur dann und wann in Bewegung gesetzt werden.

[Es scheint, als ob dieser Apparat doch wesentlich nur für Deacon-Gas betrieben würde. Für stärkeres Chlor würde er sich wohl bei Beimischung mit Luft nach S. 408 eignen.]

Verschieden im Princip von den bisher beschriebenen mechanischen Chlorkalkkammern ist der Apparat von J. M. und A. Milnes (Engl. Pat. Nr. 15833, 1891; Nr. 19180, 1892 und Nr. 21356, 1893), dessen Idee von den in der Wollbleicherei verwendeten Trockenmaschinen hergenommen ist und durch Fig. 160 und 161 verdeutlicht wird. In der (aus Schieferplatten u. dergl. gebauten) Kammer befindet sich in jeder der drei Abtheilungen ein endloses Tuch *D* aus Asbestgewebe, welches sich hierzu vorzüglich bewährt hat und welches sich um die Trommeln *EE* mittelst der Zahnräder *KK* herumbewegt. Durch den Trichter *A* mit Regulirungsventil *B* wird das Kalkhydrat in bestimmter Menge eingeführt, fällt auf das endlose Tuch und macht mit diesem den Weg durch alle drei (oder mehr) Abtheilungen der Kammer durch, um bei *H* in das Faß *I* zu fallen. Die wellenförmigen Kämme *CC*, welche von der Decke der Abtheilungen herabhängen, wenden den Kalk fortwährend um. Das Chlorgas tritt bei *L* mit dem Kalk ein, wird durch einen Exhaustor durch den Apparat gesaugt und verläßt diesen bei *M*.

Zur Behandlung von verdünntem Chlor, wie es nicht nur beim Deacon-Verfahren, sondern auch bei vielen der Verfahren mit Chlorcalcium, Chlormagnesium ꝛc. entsteht, dienen in erster Linie die Deacon-Kammern (S. 358), sowie auch verschiedene der mechanischen Chlorkalkkammern (besonders die von Hasenclever). Eine specielle Anordnung wird in einem Patente von Solvay (Deutsch. Pat. Nr. 31219) erwähnt, nämlich Kammern mit Einlagen aus porösen Mineralsubstanzen, wie Kieselsteinen oder Asbesttuch, auf die das Kalkhydrat gebracht wird, worauf man das Chlor von oben nach unten (nicht umgekehrt) durchstreichen läßt. [Die Unterlagen werden sich beim Abräumen des Chlorkalks sehr schnell verstopfen und unwirksam werden.] Vergl. auch die zur Concentration von verdünntem Chlorgas vorgeschlagenen Methoden, S. 274.

Verpacken des Chlorkalks.

Da der Chlorkalk unter keinen Umständen in allen Schichten gleichartig stark ist, so muß man schon beim Probeziehen und noch mehr beim Verpacken diesem Umstande Rechnung tragen. Es ist räthlich, den Inhalt der ganzen Kammer gut zu mischen, das Ganze in der Mitte der Kammer in einem kegelförmigen Haufen aufzuschichten und einige Stunden bei geschlossenen Thüren zu belassen, bis die Temperaturerhöhung, welche beim Mischen der verschiedenen Schichten durch deren verschiedenen Wassergehalt entstehen und bis 20° betragen kann, sich wieder vollständig ausgeglichen hat. Auf diese Weise soll der Chlorkalk haltbarer werden, als wenn er unmittelbar nach dem Mischen verpackt wird. Man muß es ver-

meiden, daß der Chlorkalk vor dem Packen von der Sonne beschienen wird; er soll sich sonst später sehr schlecht halten. Beobachtungen über die zersetzende Wirkung der Sonnenstrahlen auf Chlorkalk sind u. A. von Riche und von Bobierre

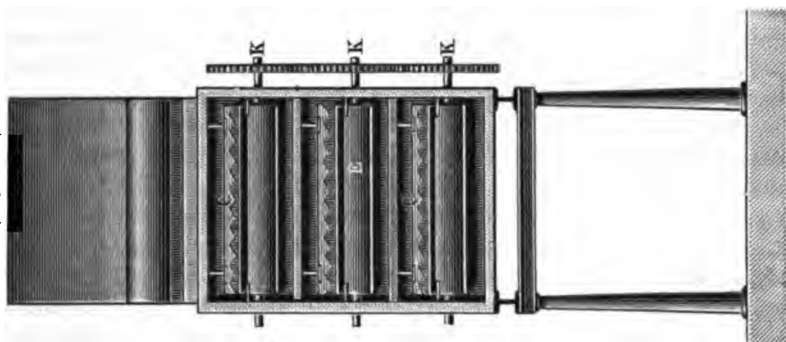


Fig. 161.

Fig. 160.

angestellt worden (Compt. rend. 65, 59, 803). Man kann diese Wirkung sehr leicht durch die combinirte Wirkung der Wärme und des Lichtes erklären, wie sie z. B. bei den von mir mit Landolt gemachten Versuchen (S. 385) zu Tage getreten ist.

Zum Verpacken des Chlorkalks müssen die Arbeiter die gewöhnlichen Kammern betreten und müssen dort jedenfalls den Chlorkalk zusammenschaufeln und mischen. Bei den auf dem Erdboden stehenden Kammern müssen sie ihn dann auch innerhalb der Kammer selbst in die Fässer schaufeln. Das Einfüllen in die Fässer selbst ist eine verhältnißmäßig einfache und nicht allzusehr belästigende Arbeit, wo die auf S. 398 beschriebene Aufstellung der Kammern auf Pfeilern angewendet ist, und die Verpackung demnach außerhalb (unterhalb) der Kammer geschehen kann; noch mehr bei den mechanischen Chlorkalkkammern (S. 409 ff.). Anderenfalls freilich, auch wenn das Gas nach S. 403 abgesogen worden ist, ist es eine höchst unangenehme und anstrengende Arbeit, bei der die Leute nicht nur durch das in dem Chlorkalk eingeschlossene und beim Zusammenschaufeln frei werdende Chlorgas, sondern auch durch den feinen Staub des Chlorkalks selbst furchtbar belästigt werden. In England schützen sich die Arbeiter durch den sogenannten „Maulkorb“ (muzzle), d. h. eine 20- bis 30fache Lage von feuchtem Flanell, welche über dem Munde festgebunden wird, während die Nase frei bleibt. Der Arbeiter athmet dann durch den Flanell ein und durch die Nase aus. Der Flanell darf weder zu feucht, noch zu trocken sein; am besten wird er nach dem Waschen einfach mit der Hand ausgewunden. Die englische Commission von 1893 (Chemical Works Committee of Inquiry) schlägt vor, den Flanell von Zeit zu Zeit mit einer Lösung von Natriumsulfit zu befeuchten.

Dieselbe Commission empfiehlt auch das (ohnehin oft übliche) Einölen oder Einfetten aller entblößten Körpertheile; ferner Benutzung von Schutzbrillen für die Augen und wiederholte Benetzung der Augen mit einigen Tropfen Ricinusöl. Die Arme, Hände und Füße werden oft in dünnes, braunes Packpapier gehüllt, um das Eindringen des Chlorkalks in die Kleider zu verhüten.

Anderwärts bedient man sich auch großer feuchter Schwämme, oder besonderer Respiratoren aus Baumwolle, zuweilen auch solcher, die mit Kalkhydrat und Glaubersalz gefüllt sind, die sich aber nicht bewährt haben sollen. In Deutschland wendet man das viel gründlichere Mittel der Galibert'schen (oder anderweitiger) Schutzmasken oder Rauchhelme an, welche durch Einblasen von frischer Luft einen längeren Aufenthalt in der Chlor-Atmosphäre gestatten; aber die englischen Arbeiter wollen sich diesen Apparaten durchaus nicht anbequemen, begnügen sich mit den „Maulkörben“ und verlassen lieber die Arbeit nach längeren oder kürzeren Pausen (sie halten es manchmal über eine Stunde hinter einander aus), um ihren entzündeten Augenlidern und den durch den Maulkorb angestrengten Respirationsorganen Ruhe zu gönnen. Wenn der Maulkorb vorher zu trocken wird, so kann der Packer zuweilen viel zu viel Chlor einathmen, ehe es ihm gelingt, aus der Kammer herauszukommen.

Dieselben Schutzmittel, wie beim Verpacken, werden übrigens auch beim Umschaufeln (Wenden) des Chlorkalks, S. 405, gebraucht; dünnere Maulkörbe und dergleichen auch bei der Bereitung des Kalkpulvers und bei der Beschickung der Kammern mit demselben.

Jurisch (Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken, S. 11) führt an, daß er das Einathmen von Ammoniakdämpfen an sich selbst als sehr gutes Schutz- und Erleichterungsmittel erprobt habe, daß er aber die Arbeiter nicht

dazu bringen konnte, dies anzuwenden. In dem Bericht der englischen Commission ist von diesem (auch vom Verfasser dieses Werkes selbst in seiner Praxis vor vielen Jahren oft angewendeten) Mittel überhaupt gar nicht die Rede, das übrigens mit aller Vorsicht gehandhabt werden muß, da concentrirtes Ammoniakgas die ohnehin entzündeten Schleimhäute nur noch mehr anätzen wird.

Auch von der (von mir selbst mit theilweisem Erfolge angewendeten) Einathmung von Aetherdampf u. dergl. scheint man in den Fabriken nichts zu wissen; über andere Mittel vergl. oben S. 237.

Das Einathmen von Chlorgas (vergl. über dieses auch oben S. 237) oder Chlorkalkstaub verursacht einen starken Reiz der Schleimhäute der Luftröhre und der Bronchien, und dadurch starken Husten und Auswurf, was bei öfterer Einwirkung zu Bronchitis oder Asthma führen kann, in schlimmen Fällen auch zu Erkrankung der Lungensubstanz führt. Blutspeien kommt häufig vor; ebenso Unvermögen, Nahrung einzunehmen. Irgendwie am Kehlkopf oder der Lunge leidende Leute müssen von dieser Arbeit unbedingt fern bleiben. Augenentzündung (conjunctivitis) tritt sehr häufig ein.

Jurisch (a. a. O., S. 6) bemerkt, daß die Wirkung des Chlorgases auf die Haut die Empfindung der Temperaturerhöhung hervorbringt, und daher die Leute von unmäßig „heißen“ Chlorkalkkammern sprechen, wenn das Thermometer doch nur 25° C. zeigt. [Dies ist wohl eine Verwechselung; wie er selbst anführt, nennen die Engländer alles Beißende, wie Pfeffer u. dergl., „hot“, und die Leute meinen wohl nur dieses, wenn sie von Chlorkalkkammern reden. An wunden oder schweißigen Stellen kann allerdings das Chlor Brandwunden ähnliche Entzündungen hervorrufen, wogegen reichliches Einfetten hilft.]

Jurisch erwähnt, gewiß mit Recht, daß ein erfahrener Arbeiter, wenn er ohne Respirator in eine Chlorkalkkammer tritt, oder sonst plötzlich einer chlorhaltigen Atmosphäre ausgesetzt wird, den Athem nicht anhält, sondern ruhig hinein- und hinausgeht, wobei er ganz kurze, ruhige Athemzüge thut. Wenn man mit verhaltenem Athem hinauseilt, so kann man vielleicht doch wieder Athem holen müssen, ehe man sich in chlorfreier Luft befindet, und dann dringt die chlorhaltige Luft bis in die feinsten Luftcanäle der Lunge selbst ein, statt nur bis zu den widerstandsfähigeren Bronchien zu gelangen, so daß heftige Lungenkatarrhe entstehen können.

Die Arbeiter, wenigstens die englischen, suchen eine Erleichterung nach dem Einathmen von Chlor meist durch Trinken von Spirituosen, um so mehr, als das Chlor außer den Athembeschwerden auch Uebelkeit und Appetitlosigkeit herbeiführt. Weitaus besser ist natürlich zeitweilige längere Ruhe und Enthaltung von dieser Arbeit.

Bei mechanischen Chlorkalkkammern (S. 409 ff.) fallen die meisten Uebelstände der Verpackung für die Arbeiter fort, und die englische Commission empfiehlt daher solche Kammern, im besonderen diejenige von Hasenclever (S. 411).

Verpackungsformen. Die zum Versandt des Chlorkalks dienenden Fässer sollen aus trockenem Holze gemacht sein und werden meist mit braunem Papier ausgelegt; sie fassen bei einem Umfange des weitesten Theiles von 84 cm und einer Höhe von 1 m 250 bis 300 kg, und zwar mehr, wenn schwerer Kalk-

stein, weniger, wenn kreideähnlicher Kalkstein, wie der von Rouen, angewendet worden war. Chlorkalk in Hartholzverpackung wird etwas höher (etwa 5 Sh. pro Tonne) als in Weichholzverpackung bezahlt; die erstere wird meist nur für überseeischen Transport verlangt. Die Böden der Fässer werden mit Gyps vergossen, oder wenigstens mit Kalk vertüncht. Man muß die Fässer beim Lagern sowohl vor dem Regen als vor der Sonne schützen; die Erwärmung durch directe Sonnenstrahlen kann plötzliche, explosionsartige Zersetzung des Chlorkalks hervorrufen (Hofmann und Kunheim, Wagner's Jahresb. 1860, S. 188; 1861, S. 183; vergl. auch S. 415). Es wird dabei Sauerstoff frei, und im Rückstand findet sich fast nur chlorsaures Calcium und Chlorcalcium. Indessen kommen solche Fälle ungemein selten vor; dagegen ist die langsame Zersetzung des Chlorkalks mit der Zeit ein bis jetzt noch nicht überwundener Umstand, welcher weiter unten näher beleuchtet werden wird.

In heißen Ländern hält sich der Chlorkalk natürlich auf Lager viel schlechter als in Europa. In Indien z. B. (Papier-Zeitung 1894, S. 1511) muß man den Lagerraum mit einander gegenüberliegenden, sehr großen Thoren versehen, die man mit fortwährend mit Wasser berieselten Dornwänden ausfüllt; die Lufttemperatur wird dadurch um 5 bis 10° herabgesetzt. Er bleibt dann auch in der heißesten Jahreszeit noch Monate lang 25 Proc. stark, in der kälteren 27 bis 29 Proc. Er muß aber, sowie er Zeichen von Zerstörung zeigt, sofort aufgebraucht werden. Mit Blei oder Zink ausgeschlagene Kisten nützen in dieser Beziehung nicht viel mehr, als die gewöhnlichen Holzfässer. Am besten hält er sich in Eisenfässern (drums), die aber in der heißen Jahreszeit nur zwei Monate, in der kühleren Jahreszeit drei bis vier Monate dem Rosten widerstehen. Sobald auch nur ein einziges Eisenfaß auf dem Lager rostet und Chlor durchläßt, werden alle anderen schnell angegriffen; das erste rostende Faß muß also sofort entfernt werden, ehe das Chlor austreten kann.

Die englischen Fabriken verpacken für den Transport nach heißen Ländern den Chlorkalk in luftdichten Eisenfässern zu 100, 150 und 200 Pfd. Inhalt; ferner auch für europäischen Kleinverbrauch in Wäschereien, Haushaltungen und zur Desinfection in Blechbüchsen von 1/4, 1/2, 1 und 10 Pfd. Von den kleineren Büchsen werden je 48 Stück, von den 10-Pfundbüchsen je 24 Stück in einer Kiste versendet. Die Verwendung desselben zu Bleichbädern habe ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 8 beschrieben.

Steed (Engl. Pat. Nr. 3902, 1881) will Chlorkalk in Schachteln aus Holzspänen, Papier oder Pappe verpacken, die verklebt und dann mit geschmolzenem Wachs, Paraffin u. dergl. getränkt werden. Needham (Engl. Pat. Nr. 19121, 1890) verfährt genau ebenso, nur daß er die Schachteln in gekochtes Leinöl (Firniß) eintaucht. Bush (Engl. Pat. Nr. 799, 1874) will sogar nur Säcke von geöltem oder mit Harz getränktem Papier anwenden.

Eigenschaften des Chlorkalks.

Der Chlorkalk soll ein rein weißes Pulver vorstellen, welches gerade bei starker Waare meist mit Knollen untermischt ist, die aber beim Zerdrücken ganz

dieselben Eigenschaften wie das Pulver zeigen, also ebenfalls durch und durch umgewandelt sein, nicht etwa im Innern einen Kern von Kalkhydrat enthalten sollen. Bisweilen (in England nie) wird er gesiebt, um diese Knollen zu entfernen. An der Luft zieht er allmälig Feuchtigkeit und Kohlensäure an und zerfließt schließlich zu einer schmierigen Masse. Er zeigt einen eigenthümlichen Geruch, abweichend von dem des freien Chlors, welchen man gewöhnlich der durch die Kohlensäure der Luft freigemachten unterchlorigen Säure zuschreibt. Dies ist aber nach Winkler (Polyt. Journ. **198**, 149) keineswegs wahrscheinlich, da auch mit Ueberschuß von Alkali versetzte Lösungen von Chlorkalk diesen Geruch zeigen, selbst nach dem Kochen und Erkalten in kohlensäurefreier Luft, wobei man doch die Gegenwart von unterchloriger Säure oder freiem Chlor unmöglich annehmen kann. Austen (S. 367) hat übrigens gezeigt, daß freie unterchlorige Säure auch in alkalischen Lösungen bestehen kann. Mit wenig Wasser angemacht, gesteht starker Chlorkalk zu einem steifen Brei, unter sehr merklicher Erwärmung; mit mehr Wasser zusammengerieben, löst sich der größte Theil (nach Fresenius zuerst das Chlorcalcium); es bleibt jedoch stets ein bedeutender Rückstand, größtentheils aus Kalkhydrat bestehend, aber stets noch bleichendes Chlor enthaltend, welches sich durch Wasser durchaus nicht vollkommen auswaschen läßt. Die wässerige Lösung hat schwach alkalische Reaction, den Geruch des Chlorkalks und einen eigenen herben Geschmack; nur diese Lösung selbst wird fast ausschließlich beim Bleichen gebraucht, weil der unlösliche Theil das Papierzeug, die Gewebe ꝛc. verunreinigen und selbst local zerstören würde. Die Annahme, daß dies von einer besonderen, noch nicht isolirten Verbindung herrühre, ist irrig (S. 375).

Eine Tabelle über die specifischen Gewichte der Lösungen von Chlorkalk findet sich S. 384.

Die Prüfung des Chlorkalks auf bleichendes Chlor und seine vollständige Analyse ist S. 377 bezw. 384 beschrieben. Analysen von Chlorkalk sind u. A. in Lunge und Schäppi's Arbeiten gegeben; hier mögen noch die von Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 589) mitgetheilten vollständigen Analysen von gutem englischen Chlorkalk folgen:

	A	B	C
Bleichendes Chlor . . .	37,00	38,30	36,00
Chlor als Chlorid . . .	0,35	0,59	0,32
„ „ Chlorat . . .	0,25	0,08	0,26
Kalk	44,49	43,34	44,66
Magnesia	0,40	0,31	0,43
Eisenoxyd	0,05	0,04	0,02
Thonerde	0,43	0,41	0,33
Manganoxyd	Spur	Spur	Spur
Kohlensäure	0,18	0,30	0,48
Kieselsäure ꝛc.	0,40	0,30	0,50
Wasser und Verlust . . .	16,45	16,33	17,00
	100,00	100,00	100,00
Gesammtchlor	37,60	38,97	36,58

(A und B aus irländischem Kalkstein, C aus French Cliff dargestellt.)

Zersetzung von Chlorkalk. Der Chlorkalk zersetzt sich allmälig selbst bei vollkommenem Luftabschluß, wie es das u. A. von Hofmann mitgetheilte Beispiel der Explosion einer fest verschlossenen Glasflasche zeigt; auch in fest gepackten und gut geschützten Fässern, vor allem aber unter dem Einflusse der Luft und namentlich auch des Lichtes. Manchmal tritt eine solche Zersetzung ganz plötzlich ein, jedoch nur, wenn man warmen Chlorkalk an heißen Sommertagen in Fässer packt (vergl. S. 415 u. 418). Nach Wright und Kingzett findet sich im Chlorkalk aus explodirten Flaschen stets Mangan vor, und wäre die entsprechende Bildung von Sauerstoff durch Analogie der von Forster beobachteten Einwirkung von Natriumhypobromit auf Eisen- und Mangansalze zu erklären (was aber bis jetzt noch unbewiesene Vermuthung ist! Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 846).

Auch Hurter (Polyt. Journ. **223**, 432) hat, aber nur einmal in zehn Jahren, bei einer Wochenproduction von 100 Tonnen Chlorkalk den Fall einer bedeutenden Erhitzung und Zersetzung eines Fasses Chlorkalk beobachtet, und schreibt ihn einer zufälligen Vermengung mit organischen Substanzen zu.

Man findet, daß das Rütteln in Eisenbahn- oder Frachtwagen dem Chlorkalk mehr schadet als das Lagern an einem trockenen, dunklen Orte. Es wird daher für die Stärke des Chlorkalks stets nur am Verschiffungsorte Garantie geleistet; doch soll z. B. der mit 35 Proc. von England verschiffte Chlorkalk in Hamburg oder New-York noch 33 Proc. oder mindestens 32 Proc. zeigen. Eine Untersuchung über die Schnelligkeit, mit welcher der Chlorkalk sein wirksames Chlor verliert, ist von Pattinson angestellt worden (Chem. News **31**, 143; Wagner's Jahresb. 1874, S. 353). Im Laufe eines Jahres sank der Gehalt folgender Chlorkalkproben

	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3	C_1	C_2	C_3
von	28,7	37,4	37,1	32,9	35,2	36,7	31,8	37,6	37,6
auf	20,8	31,2	30,2	22,2	27,9	28,0	26,4	28,2	32,3

Die Proben A, B und C waren von verschiedenen Fabriken, aber die drei Nummern jeder Litera aus derselben Kammerfüllung in verschiedenen Stadien der Sättigung entnommen. Der durchschnittliche Verlust an Chlor war in den drei ersten Monaten, Februar bis April, 0,33 Proc. pro Monat, im Juni bis September 0,86 Proc. monatlich; im November bis Januar 0,28 Proc. monatlich; der größte Verlust war im August, nämlich durchschnittlich 1,4 Proc. monatlich. Der monatliche Verlust an Chlor betrug im Durchschnitt des ganzen Jahres im Maximum 0,90, im Minimum 0,50, im Durchschnitt 0,63 Proc. Sehr bemerkenswerth ist es, daß der schwache (28,7 proc.) Chlorkalk an Stärke ganz ebenso schnell abnahm, als der starke (37 proc.), was der früher gewöhnlichen Annahme widerspricht. Uebrigens waren Pattinson's Beobachtungen an in Flaschen aufbewahrten, lose verkorkten, dem directen Sonnenlicht nie ausgesetzten Proben gemacht, also nicht ganz maßgebend für in guten Fässern verpackten Chlorkalk. Schon früher hatte Dullo (Wagner's Jahresb. 1865, S. 253) erwiesen, daß sich aus dem Chlorkalk stetig Sauerstoff entwickelt, und zwar bei niedrigerer Temperatur langsam und allmälig, bei höherer schnell; aber seine an

sich nicht erfüllbare Folgerung, daß man nur Chlorkalk von höchstens 30 Proc. Chlor fabriciren solle, wird durch obige Versuche Pattinson's als ganz zwecklos erwiesen.

Noch wichtiger sind die von Pattinson später angestellten Versuche (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 587), bei denen er drei Originalfässer Chlorkalk in einem gut verschlossenen Keller lagern ließ, dessen Temperatur während eines Jahres im Minimum + 3°, im Maximum 17° C. zeigte. Alle Monate wurden Proben entnommen und untersucht. Gleichzeitig wurden von demselben Chlorkalk auch Flaschenproben entnommen und am Beginn und Ende der ganzen 11monatlichen Versuchsperiode analysirt. Folgendes waren die Schlußergebnisse. Der Verlust an bleichendem Chlor war ein ganz allmäliger und betrug am Schlusse der 11 Monate

	In den Fässern a	In den Fässern b	In den Flaschen
A	3,20 Proc.	2,40 Proc.	2,30 Proc.
B	3,10 „	2,46 „	1,80 „
C	3,10 „	2,10 „	1,80 „

Die Buchstaben A, B, C beziehen sich auf die S. 419 gegebenen Analysen. Die Spalte a giebt den Gehaltsverlust in den Fässern, wie er direct gefunden wurde, b so wie er sich ergiebt, wenn man die durch Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure stattgefundene Gewichtsvermehrung berücksichtigt. In diesem Falle zeigt sich also höchst wenig Unterschied zwischen den Fässern und den Glasflaschen. Der Gesammtverlust an Chlor in allen Formen betrug (bei den Fässern mit der Correction nach b)

	In den Fässern	In den Flaschen
A	0,50	0,86
B	0,67	0,43
C	0,65	0,68

Sehr bemerkenswerth ist es, daß die kleine, anfänglich vorhandene Menge von Chlorat nach viermonatlichem Lagern vollständig verschwunden war, während das Chlorid in den Fässern in den 11 Monaten um 2,09 — 1,83 — 1,65 Proc., in den Flaschen um 1,62 — 1,54 — 1,38 Proc. zunahm.

Pattinson bemerkt, daß beim Lagern in weniger kühlen Localitäten der Chlorverlust wohl größer als bei diesen Versuchen sein werde, da er auch bei seinen Versuchen in den Sommermonaten erheblich größer als im Winter war.

Die Angaben von Boyer und Durand über die Veränderungen des Chlorkalks (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 925) haben angesichts der obigen kein Interesse.

Thümmel (Arch. Pharm. 1884, 22, 20) fand bei der Untersuchung von 15 Chlorkalkproben aus Apotheken, daß die Sorten sich nicht gleichmäßig verhalten; der Chlorkalk der Apotheken (von denen einige ihn in kleinen Papierdüten aufbewahrten!) hatte im Durchschnitte 31,2 Proc. wirksames Chlor, und selbst bei sorglosester Aufbewahrung in offenen Gefäßen können noch 23 bis 27 Proc. davon übrig sein.

Die Veränderung der Lösungen von Chlorkalk bei der Aufbewahrung unter verschiedenen Umständen ist schon S. 384 angeführt worden. Die Umwandlung derselben in chlorsaures Salz wird in dem 22. Capitel besprochen werden.

Nach Opl (Polyt. Journ. 215, 237) erfolgt die Zersetzung des Chlorkalks durch Wärme allein, bei Abschluß jeder Feuchtigkeit, nach der Formel $CaOCl_2 = CaO + Cl_2$, also unter Freiwerden von Chlor; ist aber Feuchtigkeit vorhanden, wie dies in der Praxis stets der Fall ist, so zerfällt der Chlorkalk sowohl in Substanz als in Lösung nach der Formel $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$, aber stets unter gleichzeitiger Bildung von Calciumchlorat, wie längst bekannt, nach der Gleichung



$$6\,CaOCl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5\,CaCl_2.$$

Die Einwirkung des Lichtes ließ sich von derjenigen der Wärme nicht unterscheiden; nur tritt bei directer Sonnenbelichtung die Bildung von chloriger Säure auf. Bei der freiwilligen Zersetzung des Chlorkalks unter gewöhnlichen Umständen verliert derselbe ein wenig Chlor, hauptsächlich aber Sauerstoff, auch bildet sich etwas chlorsaures Calcium. Sie wird namentlich dadurch hervorgerufen, daß der Chlorkalk sich von selbst erwärmt, indem seine Bestandtheile auf einander reagiren, also nicht beim Liegenlassen in der Kammer, sondern beim Mischen und Herausnehmen, worüber Opl viele Versuche anführt; dies liegt an dem Umstande, daß bei der Bildung des Chlorkalks eine Wanderung des Wassers stattfindet, und zwar die mittlere Schicht die wasserärmste wird; beim Mischen der verschiedenen Schichten entsteht nun durch Hydratisirung der (hypothetischen) Verbindung $CaOCl_2$ und von $CaCl_2$ eine Wärmeentbindung, so daß der Chlorkalk im Sommer in den Fässern $36^1/_2$ bis 44^0 warm werden kann, was vollkommen ausreicht, um seine „freiwillige" Zersetzung zu erklären, da $37^1/_2{}^0$ dazu schon genügend sind. Die Bildung von chlorsaurem Calcium kann bei dieser Wärmeentwickelung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Opl empfiehlt daher das Chlorgas möglichst kühl in die Kammern einzuleiten, das Kalkhydrat mit möglichst viel Wasser anzuwenden, die Temperatur der Kammern nie über 25^0 steigen zu lassen, dieselben gut zu reinigen, damit kein Chlorkalk darin zurückbleibt, und den fertigen Chlorkalk nie direct in die Fässer zu verpacken, sondern gut zu mischen und in flachen hölzernen Kisten mit Deckel unter öfterem Umschaufeln auf wenigstens 21^0 abkühlen zu lassen, ehe man ihn verpackt (vgl. S. 414).

Betriebsergebnisse.

Die Ausbeute an Chlorkalk aus dem Kalkhydrat ist unter gewöhnlichen Umständen etwa das Einundeinhalbfache; man kann jedoch bei sehr guter Arbeit bis auf 166 Thle. stärksten Chlorkalkes auf 100 Thle. Kalkhydrat, wie es eingetragen wird, kommen.

Zur Erzeugung einer Tonne von 35proc. Chlorkalk braucht man sehr verschiedene Mengen von Braunstein, je nach dessen Qualität, nach der Sorgfalt der Arbeit und der Dichtheit der Apparate. Theoretisch braucht ein Chlorkalk von 35 Proc. Chlorgehalt im Faß, oder 36 Proc. in der Kammer, nur 44 Proc.

Mangansuperoxyd, also auf 100 Thle. $73^1/_2$ Thle. 60proc. Braunstein, oder 63 Thle. 70proc. Braunstein. Es wird aber schon für sehr gute Arbeit gehalten, wenn man mit 90 Thln. des ersteren oder 75 Thln. des zweiten auskommt, und als Durchschnittsresultat kann man etwa 100 Thle. von 60proc. oder 90 Thle. von 70proc. Braunstein auf 100 Thle. starken Chlorkalk annehmen. Nach Wright (Chem. News 16, 126) war bei seinen Versuchen der Verlust an Chlor etwa 25 Proc. des aus dem angewendeten Braunstein berechneten Ausbringens. Der größte Theil des Verlustes fällt auf unvollständige Ausnutzung des Braunsteins; der Verlust an wirklich entwickeltem Chlor dürfte 5 Proc. selten übersteigen, und wird anderenfalls sich schon von weitem durch den Geruch empfindlich bemerkbar machen.

Die zur Darstellung des Chlorkalks verbrauchte Salzsäure wird in vielen Fabriken nicht gemessen; ihre Menge schwankt aber noch mehr als diejenige des Braunsteins, weil sie außer den bei diesem genannten Ursachen auch noch von der Qualität des Braunsteins und der Art ihrer Ausnutzung abhängt. Der Theorie nach braucht man auf 100 Thle. 36proc. Chlorkalk 74 Thle. trockenes HCl, oder etwa 250 Thle. Salzsäure von 20° B. In der Praxis braucht man meist nicht unter 400 bis 450 Thle. und bei Anwendung schwächerer Säure relativ noch bedeutend mehr. Am günstigsten sollen die französischen, mit kleinen Steinzeugentwicklern und sehr starker Salzsäure arbeitenden Fabriken in Bezug auf Salzsäureverbrauch stehen. In England rechnet man bei Anwendung von Salzsäure von 18° Baumé auf einen Verbrauch von 660 bis 700 Thln. derselben für 100 Thle. stärksten (39proc.) Chlorkalks. In Frankreich erhält man nach Payen's Précis de Chim. industr. 1877, 1, 553 aus 100 Thln. Salzsäure von 22° B. 35 Thle. Chlorkalk von 110 französischen Graden, gleich 35 Proc. bleichendem Chlor. Im Sommer kann man dort aber nur Chlorkalk von 100 französischen Graden, gleich $31^3/_4$ Proc. Chlor machen. Nach Favre (Monit. Scient. 1876, p. 276) soll man für 1000 kg Chlorkalk von 110° nur 2200 kg Salzsäure von 22° B. brauchen, dies ist aber ganz unglaublich.

Die Gestehungskosten von Chlorkalk (100° Gay-Lussac) nach dem alten Verfahren betrugen in einer mitteleuropäischen Fabrik im Jahre 1875, nach Ausweis der Bücher:

Salzsäure 20° B.,	475,0 kg	zu	15,50 Frcs.	= . . .	7,37 Frcs.
Braunstein	94,3 „	„	138,00 „	= . . .	13,02 „
Kalk	57,4 „	„	35,54 „	= . . .	2,04 „
Kohle	82,7 „	„	14,00 „	= . . .	1,16 „
Arbeitslohn					2,23 „
Reparaturen					1,20 „
Generalkosten					—,50 „
100 kg Chlorkalk 100° Gay-Lussac kosten (unverpackt)				.	27,52 Frcs.

Die Kosten für Fabrikation von Chlorkalk nach dem Weldon- und dem Deacon-Verfahren sind schon S. 325 ff. und 365 gegeben worden.

Einundzwanzigstes Capitel.

Bleichflüssigkeiten.

Der trockene Chlorkalk wird wohl jederzeit diejenige Form bleiben, in welcher die bleichenden Eigenschaften des gasförmigen Chlors am leichtesten und billigsten fixirt und für den Transport geeignet gemacht werden. Man erkauft dies jedoch mit dem Nachtheil, daß, wie früher erörtert, ein Theil des Kalks nicht in die bleichende Verbindung $CaOCl_2$ übergeführt wird. Man muß ferner vor dem Gebrauche den Chlorkalk auflösen und abklären lassen, was gar keine leichte Arbeit ist. Wenn man also für seinen eigenen Gebrauch eine bleichende Verbindung darstellen will, so ist es unbedingt viel besser, das Chlor mit Kalkmilch in Berührung zu bringen, da man in dem flüssigen Chlorkalk fast gar keinen überschüssigen Kalk zu lassen braucht, und gleich auf eine Mischung von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium kommt. So pflegten denn auch viele Bleicher von Mülhausen, von Lancashire rc. sich ihre eigene Bleichflüssigkeit darzustellen.

Obwohl heutzutage wohl wenige Bleicher mehr in der Lage sein werden, dieses zu thun, so ist doch die Darstellung von Bleichflüssigkeit (flüssigem Chlorkalk) in solchen chemischen Fabriken üblich geblieben, welche Absatz an Bleicher in nächster Nähe haben, wobei die Transportkosten nicht bedeutend sind und die Fässer oder Ballons immer wieder leicht zurückkommen können. Es werden namentlich in Süd-Lancashire, wo diese Bedingung existirt, sehr bedeutende Mengen von Bleichflüssigkeit dargestellt; 1866 belief sich das dort fabricirte Quantum auf 5871 Tonnen.

Die Versendung von Bleichflüssigkeit in größeren Mengen bewirkt Kuhlmann fils in inwendig mit Theer, Pech und Wachs überzogenen eisernen Cylindern oder Canalbooten, wie sie für Schwefelsäure in Bd. I, S. 687, beschrieben sind.

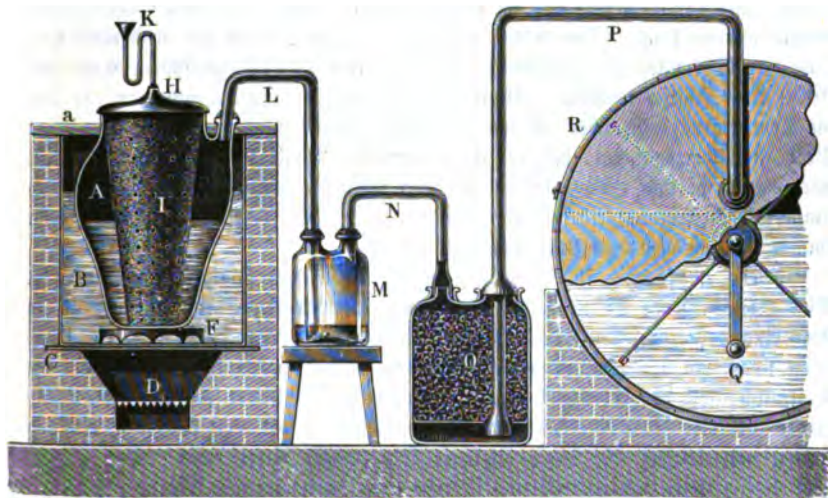
Da es kaum möglich ist, die Chlorentwickler so zu construiren, daß sie einen größeren Druck aushalten können, so muß man dies bei der Fabrikation der Bleichflüssigkeit vermeiden, und das Chlor nur mit der Oberfläche der Kalkmilch in Berührung bringen, dafür aber durch Umrühren sorgen, daß diese Oberfläche stets erneuert werde. Dies geschieht z. B. in dem von Pattinson angegebenen Apparate Fig. 162.

Hier bedeutet *A* den Chlorentwickler aus Steinzeug, welcher auf dem Untersatze *F* in dem Chlorcalciumbade *B* steht, das auf der Eisenplatte *C* ruht und vermittelst der Feuerung *D* geheizt wird; *I* ist der gelochte Einsatz für den Braunstein mit dem Deckel *H* und dem Eingußrohr *K* für Salzsäure (vergl. Figuren 110 u. 111, S. 269 u. 270). Das Chlor geht durch *L* in die gläserne, mit Wasser theilweise gefüllte Waschflasche *M*, von da durch *N* in ein mit Braunsteinstücken gefülltes Bleigefäß *O*; von da durch *P* in das Absorptionsgefäß *R*. Dieses ist ein liegendes, hölzernes Faß mit Bleifutter und einer hölzernen Flügelwelle *Q*, an welcher durchlöcherte Tafeln von Guttapercha angebracht sind. Die

Zapfen der Welle sind von Pockholz, die Lager aus gehärtetem Kautschuk. Dieses Faß ist mit Kalkmilch gefüllt; das Chlor tritt über deren Spiegel ein, wird aber durch die Rührer in sie eingetrieben und rasch absorbirt. Man bemerkt dabei eine Temperaturerhöhung und man muß die Operation unterbrechen, ehe aller Kalk gelöst ist, weil sonst chlorsaurer Kalk entsteht. Das namentlich am Schluß aus dem Fasse entweichende Gas wird durch Wasser gewaschen, ehe es ins Freie geht, um das Chlor zu absorbiren. Dieser Apparat eignet sich augenscheinlich nur für kleinen Betrieb; auch ist nicht zu übersehen, daß die Dichtung der Rührwerke in den Enden des Fasses mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. Wenn man bleierne Gasröhren anwendet und diese in die Flüssigkeit eintauchen, so werden sie unter Verlust an Chlor und unter Sauerstoffentwickelung angegriffen.

Wo man Bleichflüssigkeit im großen Maßstabe darstellt, bedient man sich in England meist genau derselben Apparate, wie sie unten beim chlorsauren Kali

Fig. 162.



beschrieben werden sollen, also der gewöhnlichen steinernen (oder auch steinzeugnen) Chlorentwickler und einer Reihe mit einander verbundener, stehender, gußeiserner Cylinder mit verticaler Rührwelle zur Sättigung der Kalkmilch. Man verfährt überhaupt zunächst ganz wie bei der Darstellung von chlorsaurem Kali, worüber man unten nachsehe; man beschickt die Cylinder mit etwa 10 bis 15 kg Kalkhydrat pro Hektoliter Wasser, und muß nur darauf achten, daß die Entwickelung des Chlors nicht zu stürmisch erfolge, damit eine Erwärmung der Flüssigkeit vermieden werde. Die Regel ist dabei, nicht über 32° C. zu gehen; keinesfalls darf 37° C. überschritten werden. Sollte die Temperatur bis auf diesen Punkt steigen, so muß das Einleiten von Chlorgas sofort aufhören, bis sich die Flüssigkeit wieder abgekühlt hat. Sehr zweckmäßig ist natürlich die manchmal vorhandene Einrichtung, daß die Sättigungsgefäße mit einem Mantel umgeben sind, um kaltes Wasser um sie herum circuliren zu lassen.

Jedenfalls muß man aufhören, wenn die Flüssigkeit das Volumgewicht von **höchstens** 1,140 zeigt, weil anderenfalls die Umwandlung in chlorsauren Kalk vor sich geht. Bisweilen tritt dies doch ein, und es ist daher sehr günstig, wenn die Fabrikation von chlorsaurem Kali mit der von Bleichflüssigkeit verbunden ist, weil man dann nur die verdorbenen Posten der letzteren vollends auf das erstere zu verarbeiten braucht.

Zur Darstellung von Bleichflüssigkeit ist **Deacon**-Chlor sehr geeignet, um so mehr, als hier natürlich das Trocknen desselben mit Schwefelsäure fortfällt. Es wird in der That vielfach zu diesem Zwecke verwendet, bei dem seine Verdünnung ja ganz unschädlich ist.

In Frankreich wendet man zur Darstellung von flüssigem Chlorkalk gemauerte Tröge von 3 bis 4 cbm Inhalt an, mit von außen durch Riemen angetriebenem Rührwerk und einem während der Operation mit Thon gedichteten Deckel aus mit Blei gefüttertem Holz oder aus Eisenblech, der an einer Seite in einem Scharnier geht und auf der anderen durch Kette, Rolle und Gegengewicht bewegt werden kann. Das Chlor wirkt nur auf die, durch das Rührwerk stets erneuerte Oberfläche der Kalkmilch, die man aus 450 kg gelöschtem Kalk und 3000 Liter Wasser darstellt. Man läßt das Chlor langsam eintreten, so daß die Temperatur nicht über 30 bis 35° steigt; sobald man durch Titriren einer Probe sich überzeugt hat, daß der chlorometrische Gehalt 15° **Gay-Lussac** ist, hört man auf, läßt etwas absitzen und läßt dann die Flüssigkeit in aus Cementmauerwerk bestehende Klärbehälter ablaufen. In den Darstellungströgen bleibt immer ziemlich viel unverbrauchter Kalk zurück.

Sehr zweckmäßig ist folgender, in Nordfrankreich angewendeter Apparat. Vier große liegende Eisencylinder liegen auf einer schiefen Ebene terrassenförmig über einander. Sie sind sämmtlich mit Rührwellen versehen, an denen Schöpftröge sitzen, um den Kalk immer wieder vom Boden heraufzuholen. Sowohl die Kalkmilch, wie das Chlorgas tritt in den obersten Cylinder ein und sie durchlaufen alle vier hintereinander; aus dem vierten Cylinder tritt fertige Bleichkalklösung von 18 bis 20° **Gay-Lussac** (oder auch stärker) aus. Der Proceß geht mithin ganz continuirlich und braucht nur einen einzigen Mann zur Ueberwachung, zwei zum Kalklöschen. Das Gas wird durch einen **Körting**'schen Injector aus dem untersten Cylinder abgesaugt, so daß in den Cylindern eine Depression von 10 bis 13 mm Wassersäule herrscht.

Eine Verbesserung in der Darstellung von Bleichflüssigkeit wird von **Deacon** vorgeschlagen (Engl. Pat. Nr. 3309, 1872). Man soll nämlich den Aetzkalk durch Calciumcarbonat ersetzen, wobei folgender Vorgang eintritt: $CaCO_3 + 4Cl + H_2O = CO_2 + 2HOCl + CaCl_2$, also freie unterchlorige Säure entsteht. Man kann diese Bleichflüssigkeit direct verwenden, oder kann sie in gewöhnliche verwandeln, indem man Aetzkalk zusetzt, wobei die unterchlorige Säure an diesen gebunden wird. **Deacon** will z. B. die Mischung von Kalkhydrat und Calciumcarbonat benutzen, welche beim Kausticiren der Soda zurückbleibt; diese wird in Wasser aufgeschwemmt und wie gewöhnliche Kalkmilch mit Chlor behandelt. Oder man verwendet auch Kreide oder Kalkstein in Stücken, indem man einen aus geeignetem Material construirten Thurm damit anfüllt und den-

selben durch Wasser oder schwache Bleichlauge beständig feucht erhält. Diese Art der Operation soll namentlich dann empfehlenswerth sein, wenn man ein mit Kohlensäure oder anderweitig verdünntes Chlorgas hat, also gerade auch bei dem nach Deacon's eigener Methode dargestellten Chlor. Sie hat sich aber in die Praxis nicht eingeführt, und es ist dies auch sehr leicht zu erklären, da unter den von Deacon angewendeten Bedingungen ein großer, wenn nicht der größte Theil der unterchlorigen Säure in Chlorat übergehen wird (s. o. S. 367 u. 369).

Nach Solvay soll man die bei seinem als Nr. 77, 1877 in England patentirten Verfahren gewonnenen Silicate oder Aluminate von Calcium und Magnesium anfeuchten, mit Chlor behandeln, dadurch in Hypochlorite verwandeln und diese durch Auslaugen von der freigewordenen Kieselsäure und Thonerde trennen (Engl. Pat. Nr. 171, 1877). [Dieses Verfahren ist unpraktisch geworden.]

Die Analyse von flüssigem Chlorkalk zeigt stets einen, wenn auch nur kleinen Ueberschuß an freiem Kalk, ohne den der Uebergang in Chlorat nicht zu vermeiden wäre. So giebt z. B. Davis (Chem. News 27, 225) folgende Analyse einer Bleichflüssigkeit vom specif. Gew. 1,13:

Calciumchloroxyd ($CaOCl_2$)	13,52
Chlorcalcium (überschüssig)	1,17
Kalk	0,39
Mangan	Spur
Wasser (durch Differenz)	84,92
	100,00

Die Analyse von Bleichflüssigkeiten wird in der beim Chlorkalk, S. 384, angeführten Art ausgeführt. Der Gehalt derselben an bleichendem Chlor kann auch durch die S. 384 gegebene Tabelle nach dem specifischen Gewichte annähernd ermittelt werden.

Chlorkali und Chlornatron.

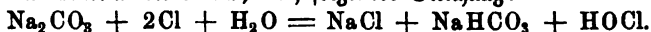
Diese Bleichflüssigkeiten waren schon vor der Erfindung des Chlorkalks bekannt. Zuerst wurde das Chlorkali 1792 in der chemischen Fabrik zu Javel (damals Javelle geschrieben) dargestellt, welche Ortschaft heute eine Vorstadt von Paris bildet. Daher wurde sie als Eau de Javel bezeichnet, welcher Name später auch auf das zuerst 1820 von Labarraque dargestellte Chlornatron übertragen wurde, welches das Chlorkali fast ganz verdrängt hat.

Das eigentliche Eau de Javel wird dargestellt, indem man in eine Lösung von 1 Thl. Pottasche in 8 Thln. Wasser in der Kälte Chlorgas einleitet, bis die Flüssigkeit anfängt aufzubrausen (s. bei Chlornatron). Dabei scheidet sich Chlorkalium in kleinen Krystallen und bei gewöhnlicher Pottasche auch Kieselsäure aus. Da man anfangs durch zufällige Beimischung von etwas Mangansalz eine rosarothe Farbe erhielt, so gewöhnten sich die Consumenten dieses Artikels daran, und man setzt darum wohl absichtlich etwas Chlorentwickelungsrückstände zu der reinen farblosen Bleichflüssigkeit, um diese Farbe nachzuahmen.

Man kann eine trockene, sehr wirksame Bleichverbindung erhalten, wenn man Chlor durch eine Mischung von 24 Thln. Pottasche und 1 Thl. Wasser leitet; dabei entsteht eine Mischung von Chlorkalium, Kaliumhypochlorit und Kaliumbicarbonat.

Chlornatron (Unterchlorigsaures Natron),

früher als Eau de Labarraque bezeichnet, heute meist Eau de Javel genannt. Es giebt zwei ganz verschiedene Darstellungsweisen für diese Bleichlauge, welche auch verschiedene Resultate ergeben. Nach der einen leitet man Chlor in Sodalösung ein. Die ursprüngliche Vorschrift von Labarraque, aus dem Jahre 1820, war folgende (Journ. Chim. méd. 2, 165): Man leite das Chlor von je 576 Thln. Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure mit je 448 Thln. Wasser und Braunstein (?) in eine Lösung von 2500 Thln. krystallisirtem Natriumcarbonat in 10000 Thln. Wasser. Man stellt diese Flüssigkeit jetzt her, indem man Chlor in eine Auflösung von Natriumcarbonat in mindestens 10 Thln. Wasser so lange leitet, bis die Flüssigkeit anfängt aufzubrausen, oder bis sie Lackmuspapier bleicht. Sie enthält dann freie unterchlorige Säure neben Chlornatrium und Natriumbicarbonat, nach folgender Gleichung:



$$Na_2CO_3 + 2Cl + H_2O = NaCl + NaHCO_3 + HOCl.$$

Bei weiterem Einleiten von Chlor zersetzt sich auch das Natriumbicarbonat unter Aufbrausen, indem Kohlensäure weggeht und nur Chlornatrium neben unterchloriger Säure zurückbleibt: $NaHCO_3 + 2Cl = NaCl + CO_2 + HOCl$. Daneben entsteht immer etwas chlorsaures Salz, namentlich wenn das specifische Gewicht der Flüssigkeit über 1,06 steigt, was man also vermeiden soll.

Man kann nach Mayer und Schindler (Repert. f. Pharm. **30**, 1) Labarraque's Verbindung auch im festen Zustande erhalten, wenn man das Chlor aus 10 Thln. Kochsalz, 8 Thln. Braunstein und 14 Thln. Schwefelsäure in 19 Thle. trockenes gepulvertes Natriumcarbonat, nur mit 1 Thl. Wasser angefeuchtet, einleitet. Die Absorption des Chlors geht langsam unter Wärmeentwickelung vor sich. Es ist ein weißes, krümliches Pulver von schwachem, eigenthümlichem Geruch, löslich in 8 Thln. Wasser.

Auch noch zu dieser Classe von Bleichflüssigkeit gehörend ist die Lauge, die man erhält, wenn man Chlor in Natronlauge einleitet, unter solchen Cautelen, daß die Umsetzung von Hypochlorit in Chlorat vermieden wird, also unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und in der Art, daß immer noch ein wenig unzersetztes Alkali übrig bleibt. Die Reaction ist dann einfach $2Cl + 2NaOH = NaOCl + NaCl + N_2O$. Bleichlaugen dieser Art werden namentlich in Nordfrankreich dargestellt zu 22, 33 und 49° Gay-Lussac.

Eine andere Bleichlauge dieser Art wird sehr billig durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von Kalkmilch und Glaubersalz dargestellt.

Die zweite Flüssigkeit wird aus Chlorkalk und Sodalösung oder auch Glaubersalz dargestellt. Setzt man zu einer klaren Chlorkalklösung Natriumcarbonat, so fällt Calciumcarbonat aus und in Lösung bleibt Natriumhypochlorit neben Chlornatrium. Statt des Natriumcarbonats kann man auch Sulfat, besser aber

Bicarbonat anwenden. Diese Flüssigkeit ist also einer Chlorkalklösung völlig analog und verschieden von der durch Einleiten von Chlor in Soda gewonnenen; während z. B. letztere Eisenhydroxyd löst und daher Tintenflecke vollkommen fortnimmt, macht die Flüssigkeit aus Bleichkalk die Tintenflecke nur rostfarben. Letztere wird übrigens besser mit Natriumbicarbonat bereitet, weil sich der Niederschlag dann viel besser absetzt, als bei Anwendung von Monocarbonat. Im ersteren Falle bildet sich nämlich ein körnig krystallinischer, im zweiten ein dickbreiiger Niederschlag. Ein kleiner Ueberschuß von Natriumbicarbonat in der Flüssigkeit wirkt sehr vortheilhaft in manchen Fällen. Mit einer solchen Bleichflüssigkeit soll man z. B. Kupferstiche in einer Minute ohne irgend welche Beschädigung des Papiers bleichen können, besonders wenn man dasselbe sofort nachher in eine schwache Lösung von Natriumbisulfat taucht (? Chem. News 11, 132). Zum fabrikmäßigen Bleichen von Leinwand wird (anders als bei Baumwollgeweben) meist nicht eine Lösung von Chlorkalk, sondern eine daraus durch Zusatz von Soda dargestellte Lösung von Chlornatron angewendet. Das officinelle Präparat (Liquor natri chlorati; Liquor natri hypochlorosi) erhält man durch Schütteln von 20 Thln. Chlorkalk mit 100 Thln. Wasser, Zusatz von einer Lösung von 25 Thln. Krystallsoda in 50 Thln. Wasser, Absitzen und Decantiren. Von dieser Flüssigkeit sollen 1000 Thle. mindestens 5 Thle. wirksames Chlor enthalten, also nach Zusatz von 40 Thln. reinem Eisenvitriol die völlige Oxydation desselben bewirken, und daher nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Ferridcyankalium keinen blauen Niederschlag, sondern nur eine braune Lösung geben.

Auf diese sehr alte Darstellung von Bleichflüssigkeit hat 1873 Coutelle ein französisches Patent genommen (Zersetzung von Chlorkalklösung mit Soda oder Glaubersalz) und verkaufte die Lauge als extrait d'eau de Javel mit 30 bis 40° Gay-Lussac unter der Behauptung, daß diese Laugen „neutral“ seien und sich viel besser hielten, als die durch die Einwirkung von Chlor auf Aetzlauge dargestellten Laugen, welche stets freies Alkali enthalten. Diese Behauptung ist in doppelter Beziehung unrichtig; denn erstens wird die Lauge durch die Gegenwart von Aetzkali nicht leichter zersetzlich (dies geschieht nur dann, wenn freie CO_2 oder $NaHCO_3$ vorhanden ist), zweitens müssen auch die aus Chlorkalk erhaltenen Laugen immer ein wenig freies Alkali enthalten, da selbst Chlorkalklösung immer etwas freien Kalk enthält (S. 427). Uebrigens werden diese, auch als „esprit de Javel“ bezeichneten Chlornatronlaugen in Frankreich stark angewendet (Lequin, amtl. Ber. d. Pariser Ausstellung 1889, S. 88).

Young (Engl. Pat. Nr. 653, 1882) glaubt eine viel bessere als die gewöhnliche Bleichlauge folgendermaßen herstellen zu können. Man zersetzt Chlorkalklösung mit schwefelsaurem Natron, Kali oder Magnesia und setzt Soda zu, bis aller Kalk niedergeschlagen ist. [Das ist doch sicher nichts anderes als die direct mit Soda aus Chlorkalklösung dargestellte Chlornatronlauge, falls man mit Natrium- oder Kaliumsulfat gearbeitet hat. Bei Magnesiumsulfat, falls dies wirklich angewendet worden ist, würde die meiste Magnesia ebenfalls durch die Soda niedergeschlagen werden.]

Herison und Lefort (Monit. Teint. 1891, p. 309, durch Chem. Ztg.

Rep. 1891, S. 336) empfehlen noch einmal eine aus Chlorkalk und Glaubersalz (in gleichen Mengen in Substanz zusammengemischt) bereitete Bleichlösung als etwas Neues und besonders Vorzügliches.

Folgendes sind Analysenresultate verschiedener Chlornatronsorten des französischen Handels, *A* am Pariser Markte, *B* aus der Fabrik von Malétra in Rouen, *C* aus Brügge; letztere war theilweise zersetzt. *B* und *C* enthalten viel freies Aetznatron.

	A	B	C
Grädigkeit nach Baumé bei 15° . .	21°	32,2°	29,6°
Chlorgrade (Gay-Lussac) . . .	29,2	47,05	32,0
Wirksames Chlor, g im Liter . . .	92,78	149,5	101,7
Chlor als Chlorid, „ „ „ . . .	—	28,0	—
„ „ Chlorat, „ „ „ . . .	—	nichts	—
Gesammtchlor „ „ „ . . .	101,50	177,5	169,68
Schwefelsäure (als Sulfat) „ „ „ . . .	16,82	—	—
Natron (Gesammt-) „ „ „ . . .	266,7	266,7	192,0

Eine „geruchlose Bleichflüssigkeit“ von sehr eigenthümlicher Zusammensetzung soll man nach C. A. Martin (Polyt. Journ. 245, 46) auf folgendem Wege erhalten. Man setzt zu einer Chlorkalklösung gewisse Mengen folgender Lösungen: 1. 500 g Kaliumnitrat in 10 Liter einer 5 proc. Lösung von schwefelsaurer Thonerde; 2. 100 g Salicylsäure in 1 Liter Spiritus; 3. 500 g Kalisalpeter und 500 g Glaubersalz in 5 Liter Wasser. Dies soll die Wirksamkeit der Chlorkalklösung verstärken und dabei den gewöhnlichen „Bleichgeruch“ der mit Chlor gebleichten Waaren vermeiden [?].

Ein sehr wirksames und dabei mildes Bleich- und Desinficirungsmittel soll nach dem englischen Patente von Barnett und Stade (Nr. 2913, 1872) erhalten werden, wenn man eine Lösung von Chlorkalk mit so viel Sodalösung versetzt, daß aller Kalk als Carbonat ausfällt, und dann in die decantirte klare Lösung Kohlensäure bis zur vollständigen Ueberführung der Basen in Bicarbonat leitet.

Das gewöhnliche Chlornatron ist eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit, hat einen Geruch wie Chlorkalk und einen abstringirenden Geschmack. Auf Pflanzenfarben wirkt es erst als ein Alkali, dann aber zerstörend. Durch Abdampfen im luftleeren Raume soll man nadelförmige Krystalle erhalten, welche beim Wiederauflösen in Wasser die ursprüngliche Bleichflüssigkeit reproduciren, beim Abdunsten an der Luft entweicht aber Sauerstoff, und Chlorkalium und etwas chlorsaures Kali bleiben zurück. Säuren machen daraus Kohlensäure und Chlor frei; auch an der Luft tritt eine Zersetzung unter Ausscheidung von Sodakrystallen ein.

Chlorozon.

Ein englisches Patent von Graf Dienheim-Brochocki in Boulogne (Nr. 4483, 1876) besagt Folgendes. Man soll durch eine auf höchstens 10° abgekühlte Soda- oder Pottaschelauge gekühltes und gewaschenes Chlorgas bis zur

Sättigung leiten, und dann nach 24 Stunden ein krystallinisches Product erhalten, das außerordentlich kräftig bleichend wirkt. Durch Abdampfen der Mutterlauge in vacuo soll man mehr Krystalle erhalten. Oder aber man soll Chlorgas über eine dünne Schicht eines Alkalicarbonats streichen lassen, das auf die kalt gehaltenen Etagen eines verschlossenen Apparates ausgebreitet ist; das austretende Chlor wird durch eine sehr starke Lösung von Aetzalkali geleitet, und das in dem zweiten Apparate enthaltene Hypochlorit wird mit dem zum Theile gesättigten Carbonat des ersten Apparates gemischt, wodurch das unterchlorigsaure Salz fest wird, da das Carbonat der unterchlorigsauren Lösung das Wasser entzieht. Statt des Carbonats soll man auch andere wasserentziehende Substanzen anwenden können. Das Product soll seine bleichenden Eigenschaften länger als alle flüssigen unterchlorigsauren Salze behalten. Es läßt sich in Gestalt eines körnigen Salzes dadurch darstellen, daß man die Lösung umrührt, wenn sie fest zu werden anfängt, oder in Gestalt eines Kuchens, wenn man sie in eine Form gießt und darin unter Abkühlung durch Eis erkalten läßt. Das Product läßt sich leicht verpacken, da es im festen Zustande weder Metalle noch organische Substanzen angreift. — Nach Chem. Industr. 1, 201 ist das Fabrikat keinesfalls krystallisirtes unterchlorigsaures Salz; ein Vorzug ist seine vollständige Löslichkeit in Wasser, gleichmäßige und sichere Einwirkung auf die Faser bei gleichzeitiger Schonung derselben, Kostenersparniß [?] durch Verkürzung des Bleichprocesses etc. Es besteht aus 80 Proc. Krystallsoda, 8,5 Proc. $NaCl$ und 11,5 unterchlorigsaurem Natron. Das Handelsproduct ist krystallisirt, ähnlich wie Soda, riecht nach Chlor, löst sich in Wasser klar auf und ist sehr hygroskopisch; die angeblich große Haltbarkeit ist durchaus nicht vorhanden, da eine längere Zeit in einem verschlossenen Glase aufbewahrte Probe nur noch 1,33 Proc. bleichendes Chlor zeigte. — Diesem Producte, welches auch unter dem Namen „Chlorozon“ oder „Essence de Boulogne“ im Handel geht, wurden von dem Erfinder ganz ausnehmend günstige Eigenschaften für die Bleichung von Faserstoffen zugeschrieben.

Ein zweites Patent desselben Erfinders (Nr. 2349, 1878) wimmelt geradezu von unsinnigen Behauptungen, zu denen Reactionsgleichungen mit ungleichen Seiten sehr gut passen. „Chlorozon“, das unvergleichlich besser als Chlor, Chlorkalk oder Chlornatron sei, soll jetzt hergestellt werden, indem man eine Lösung von Aetzkali mit einem Gemisch von atmosphärischer Luft und unterchloriger Säure behandle, hergestellt durch Behandlung von Chlorkalk mit Mineralsäuren, wobei das zuerst frei werdende Chlor durch den Luftsauerstoff zu unterchloriger Säure oxydirt werde [!]. Lasse man diese auf Aetzlauge so wirken, daß die „unterchlorige Säure“ im Ueberschuß bleibe, so entstehe „saures Chlorozon“, d. h. eine Lösung von chlorsaurem Natron und freier unterchloriger Säure, anderenfalls aber „alkalisches Chlorozon“, das chlorigsaures, unterchlorigsaures Natron und $NaCl$ enthalte. Man könne so durch den Luftsauerstoff die bleichende Wirkung des Chlors verdoppeln, ja verdreifachen, wenn man auch das chlorsaure Salz herbeiziehe u. s. w., u. s. w.!

Nach einem späteren Patente des Grafen Dienheim-Brochocki (Deutsch. Pat. Nr. 34016) sollte angeblich das aus Braunstein mit Salzsäure u. dergl. dargestellte Chlor lange nicht so gut und so billig, wie das aus Chlorkalk mit

verdünnter Säure frei gemachte Gas sein. Die hier zuerst in Gasform frei werdende unterchlorige Säure zerfalle großentheils in Chlor und Sauerstoff. Die gemischten Gase sollen durch eine Lösung von Natriumsulfat oder Chlorcalcium, dann durch gepulverten Braunstein gereinigt und dem Einfluß der Elektricität unterworfen werden, wobei der Sauerstoff sich schnell ozonisire und sich von Neuem mit dem Chlor verbinde. Die so gebildeten Chloroxyde werden in concentrirte alkalische Lauge geleitet und ergeben ein Product von hoher Bleichkraft. Statt der Behandlung mit Elektricität kann man auch zwei getrennte Gasströme anwenden, nämlich einen Strom von wie oben oder sonst wie bereitetem Chlorgas und einen solchen von ozonisirtem Sauerstoff.

Für diese Bleichpräparate wurde durch französische und englische Broschüren, Artikel und Fachzeitschriften, Anzeigen mit den gewagtesten Behauptungen u. s. w., die tollste Reclame gemacht, und leider ließ sich auch ein namhafter englischer Gelehrter herbei, im „Dyer und Calico-Printer“ 1883, S. 61, wenn auch mit einigen zahmen Verwahrungen, diese Reclame zu unterstützen. Wie unvermeidlich, fielen auch in Deutschland, Oesterreich u. s. w. viele Bleicher in diese Fallen. Der vollkommene Unsinn, nicht nur der theoretischen Behauptungen, sondern auch der angeblich thatsächlichen Angaben über das Chlorozon wurde aber bald von zwei Seiten nachgewiesen, zunächst von Lunge und Landolt (Chem. Ind. 1885, S. 337). Sie zeigten, daß ein genau nach der Vorschrift dargestelltes „Chlorozon“ nichts als eine Auflösung von freier unterchloriger Säure in Kochsalzlösung ist, mit unbedeutenden Mengen von freiem Chlor und Natriumchlorat, ohne eine Spur von chloriger Säure oder Chlorperoxyd. Ein anderes, mit Auslassung des Luftstromes dargestelltes Präparat, erwies sich, wie zu erwarten, als vollständig identisch mit dem ersten. Ebenso zeigten Analysen des Destillates aus Chlorkalk und Schwefelsäure keinen irgend wesentlichen Unterschied, ob dabei Luft eingeleitet worden war oder nicht.

Bald darauf erschien eine Arbeit von Storch (Ber. d. Oesterr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 1885, S. 102), der Gelegenheit hatte, eine Originalprobe des käuflichen „Chlorozons“ zu untersuchen, die augenscheinlich das „alkalische Chlorozon“ darstellte, während das von mir und Landolt erhaltene Präparat „saures Chlorozon“ war. Storch fand darin wesentlich unterchlorigsaures Natron, Chlornatrium und freies Aetznatron, von letzterem etwas mehr als gewöhnliches Chlornatron (Eau de Javel). Die bleichende Wirkung wurde langsamer als die des letzteren gefunden; identische Resultate wurden erhalten, wenn man dem Chlornatron ebensoviel freies Alkali zusetzte.

Seit Bekanntmachung obiger Untersuchungen ist das „Chlorozon“ aus den Anzeigen der Fachzeitungen verschwunden.

Osterberger und Capelle (Monit. Sc. 1890, p. 1137) haben zwei Proben von käuflichem „Chlorozon“ (A, B) und eine solche von „Chlorogen“ (C) untersucht, mit folgenden Ergebnissen:

	A	B	C
Grädigkeit nach Baumé	24,0	15,5	21,1
„ „ Gay-Lussac	36,4	33,8	29,8
Actives Chlor, Gramm im Liter	117,68	107,40	94,70
Inactives Chlor	29,96	16,20	24,99
Kohlensaures Natron	17,34	37,85	38,94
Aetznatron	19,58	4,08	4,90

Es handelt sich also in allen Fällen um ganz gewöhnliche Chlornatronlösungen, die ohne etwas freies Alkali nicht transportfähig sind, und alle weiter gehenden Behauptungen kommen auf eine directe Täuschung des Publicums hinaus.

Magnesia-Bleichflüssigkeit.

Eine solche kann leicht durch Zersetzung einer Lösung von Chlorkalk mit Bittersalz (Magnesiumsulfat) dargestellt werden, wobei man von dem ausgeschiedenen Gyps decantirt. Diese Lösung ist von Claussen und von Ramsay zum Bleichen vorgeschlagen worden; sie soll rascher bleichen, und, da sie frei von Aetzkalk ist, Stroh, Flachs, Hanf u. dergl. nicht braun färben, zersetzt sich aber auch rascher als Chlorkalk. Die frei werdende Magnesia greift die Gewebe durchaus nicht an. (Bolley und Jokisch, Schweiz. Polyt. Zeitschr. 1866, S. 120.) Eine solche Flüssigkeit wurde in England (Nr. 2351, 1861) von Oliver, Grantham, Sinnock und Leverson patentirt, ohne daß sie irgend etwas Wesentliches beibrächten. Im Jahre 1873 ist sie wieder von J. F. W. Hodges zum Bleichen von Leinwand vorgeschlagen worden, welches dabei ohne Rasenbleiche vollständig geschehen kann, wenn man die Stoffe vorher in heiße Sodalösung taucht. Hodges bereitet seine Bleichflüssigkeit durch Behandlung einer Chlorkalklösung mit einer Lösung von Kieserit.

Auf anderem Wege bereitete Balard eine Magnesiableichflüssigkeit, nämlich durch Auflösen von Magnesia in wässeriger unterchloriger Säure; Grouvelle eine solche durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Magnesia in Wasser.

Keine dieser Lösungen war näher untersucht worden, bis zu der Arbeit von Lunge und Landolt (Chem. Ind. 1885, S. 340). Wir versuchten zunächst, eine dem Chlorkalk analoge Bleichmagnesia durch Behandlung von festem Magnesiumhydroxyd, trocken oder in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit, mit Chlor darzustellen, erhielten aber kein irgendwie brauchbares Product, nämlich eine Masse mit nur 0,15 Proc. bleichendem Chlor und 4,3 Proc. Chloridchlor.

Daher wurde nun Chlor in einen dünnen Brei von Magnesiumhydroxyd und Wasser geleitet, und zwar bei Temperaturen von 0° bis 100°. Schon bei 0° entstand, neben Magnesiumhypochlorit, sehr viel Chlorat, in der That mehr, als der Hälfte des zur Wirkung gekommenen Chlors entspricht. Bei 15° entstand ein wenig mehr Chlorat, aber immer noch viel Hypochlorit, wovon nur eine geringe Menge unter Sauerstoffverlust in Chlorid überging. In beiden Lösungen geht das Hypochlorit sehr leicht in Chlorat über, nicht nur durch Erwärmen auf 50°, sondern schon durch längeres Umrühren mittelst eines Luftstromes von gewöhn-

licher Temperatur. Bei 70° entstand von vornherein fast nur Chlorat, daneben durch Verlust von Sauerstoff ein wenig Chlorid. Im Entstehungszustande ist also das Magnesiumhypochlorit wenig beständig und geht leicht in Chlorat über.

Ganz anders verhält sich das durch Zersetzung von Chlorkalklösung mit Magnesiumsulfat dargestellte Product. Hierbei trat gar keine Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat, und nur eine ganz unbedeutende Bildung von $MgCl_2$ durch Sauerstoffverlust, ebenso keine Abspaltung von freier HOCl ein.

Die Haltbarkeit dieser Bleichlösung ist eine der Chlorkalklösung fast gleichkommende. Verschlossen im Dunklen aufbewahrt, büßte sie nach 33 Tagen nur $^1/_{60}$ des bleichenden Chlors ein; offen im Dunklen aufbewahrt, zeigte sich am sechsten Tage noch keine Veränderung, am 33. Tage ein Verlust von nicht ganz ein Fünftel des Bleichchlors. Bei Aufbewahrung im zerstreuten Tageslichte dagegen war die Zersetzung nicht nur der der anderen Bleichflüssigkeiten gleich, sondern größer als bei allen anderen, so daß nach 33 Tagen neun Zehntel des Bleichchlors verschwunden waren. Unter der Bedingung des Ausschlusses von Licht ist es also eine sehr gute Bleichlösung.

Zinkbleichflüssigkeit.

Wenn man eine wässerige Lösung von Chlorkalk mit Zinkvitriollösung versetzt, so fällt Gyps nieder, und das gebildete unterchlorigsaure Zink zerfällt sofort in Zinkoxyd und in Lösung bleibende freie unterchlorige Säure. Aehnlich muß Chlorzink wirken, denn eine gesättigte Lösung von Zink in Salzsäure von 22° B. zersetzt ebensoviel Chlorkalk, als ihr halbes Gewicht starke Schwefelsäure (Varrentrapp). Der Vorgang muß also sein:



$$CaOCl_2 + ZnCl_2 = CaCl_2 + ZnO + 2Cl.$$

Die Zinksalze können daher benutzt werden, um aus Chlorkalk ohne Anwendung der, oft nachtheiligen, starken Säuren Chlor frei zu machen und dadurch schnell zu bleichen. Wenn man diese Mischung beim Bleichen von Papierzeug anwendet, so würden der gefällte Gyps und das Zinkoxyd nur günstig als „Füllstoffe“ einwirken. Diese Lösung ist zuerst von Sacc eingeführt (Wagner's Jahresber. 1859, S. 548) und von Varrentrapp (ebendas. 1860, S. 189) wieder empfohlen worden, aber kaum viel zur Anwendung gekommen.

Balard hat auch Zinkoxyd mit Lösung von unterchloriger Säure behandelt, aber nur ein sehr unbeständiges Product erhalten. Grouvelle hat Zinkoxyd mit Wasser und Chlor behandelt und ebenfalls eine sehr unbeständige Lösung bekommen; von chlorsaurem Salze erwähnt keiner von Beiden etwas.

Lunge und Landolt (Chem. Ind. 1885, S. 341) haben diese Lösungen näher untersucht. Eine feste Bleichverbindung läßt sich ebensowenig wie bei Magnesia (a. v. S.) darstellen. Bei Behandlung von in Wasser suspendirtem Zinkhydroxyd mit Chlor bekam man schon bei 15° sehr viel Chlorat neben dem Hypochlorit, doch nicht ganz so viel als bei Magnesia. Durch Erwärmen dieser Flüssigkeit, oder Chloriren bei höherer Temperatur, entsteht weit mehr Chlorat, aber in Gegenwart von überschüssigem Zinkhydroxyd doch auch bei 70° und 100° noch immer ziemlich viel Hypochlorit. Während also das Hypochlorit des Zinks der Um-

wandlung in Chlorat etwas besser widersteht, als dasjenige des Magnesiums, so neigt es bei Abwesenheit von überschüssigem Zinkhydroxyd viel mehr zum Zerfallen in Chlorid und Sauerstoff.

Dies wird bestätigt durch das Verhalten der Bleichflüssigkeit, die man durch Zusatz von Zinksulfatlösung zur Chlorkalklösung darstellen kann. Hier tritt keine glatte Umsetzung ein, sondern das bleichende Chlor nimmt ab, indem ein Theil des Zinkhypochlorits sofort in $ZnCl_2$ und freien Sauerstoff zerfällt; auch entsteht etwas freie unterchlorige Säure, unter Fällung von Zinkoxyd oder Zinkoxychlorid.

Diese Zinkbleichflüssigkeit ist weniger haltbar als die früher erwähnten. Schon verschlossen im Dunklen aufbewahrt, fängt sie vom ersten Tage ab an, an Stärke abzunehmen, und am 15. Tage ist über ein Viertel des Bleichchlors verschwunden. Allerdings ist die weitere Abnahme sehr langsam, und selbst am 33. Tage nur ganz unbedeutend größer. Die offen bei Lichtabschluß aufbewahrte Flüssigkeit nahm an Bleichfähigkeit ganz regelmäßig während der ganzen Versuchsperiode ab, und zwar bis zum 33. Tage etwa um die Hälfte. Bei Aufbewahrung in geschlossenen Glasflaschen im zerstreuten Tageslichte trat ebenso eine ganz stetige, und zwar viel stärkere, Abnahme der Bleichkraft ein, nämlich bis zum 33. Tage gerade um drei Viertel.

Thonerde-Bleichflüssigkeit.

Von Orioli (Wagner's Jahresber. 1860, S. 188) ist eine Bleichflüssigkeit, namentlich zum Gebrauche für Papierfabrikation, empfohlen worden, welche man durch Zersetzen von äquivalenten Mengen Chlorkalkauszug mit schwefelsaurer Thonerde erhält, welche übrigens schon viele Jahre früher als Wilson's Bleichflüssigkeit bekannt war. Dabei fällt Gyps und unterchlorigsaure Thonerde geht in Lösung; diese ist aber ungemein wenig beständig und kann daher zum Bleichen ohne Zusatz von Säuren benutzt werden, wobei sie in Chloraluminium und activen Sauerstoff zerfällt. Die Flüssigkeit bleibt also stets neutral, und die Schwierigkeit, welche durch das hartnäckige Zurückbleiben von freier Säure in der Faser entsteht, die davon beim Trocknen stark angegriffen wird, besteht in diesem Falle nicht. Zugleich wirkt das entstehende Chloraluminium auch als Antisepticum, so daß man den Papierbrei viele Monate ohne Gährung oder andere Zersetzung aufbewahren kann. Man läßt die Lösung zehn Minuten im Holländer selbst einwirken. Bei Geweben, Garnen u. dergl. wendet man eine Lösung von 4 Thln. Aluminiumhypochlorit auf 200 Wasser an und läßt die Stoffe zwei bis drei Stunden darin. Auch soll man diese Lösung zum Conserviren von thierischen Substanzen, Einbalsamiren &c. anwenden können, da das Chloraluminium sehr beständige Verbindungen mit den eiweißartigen und leimgebenden Körpern eingeht und die Fäulnißkeime zerstört. Endlich soll man sie auch als Beize in der Färberei statt essigsaurer Thonerde anwenden können, da die unterchlorige Säure leicht fortgeht und eine Verbindung von Thonerde mit der Faser zurückbleibt.

Nach Grouvelle soll in Wasser suspendirtes Thonerdehydrat durch Chlor nicht aufgelöst werden. Die Versuche von Lunge und Landolt (Chem. Ind. 1885, S. 342) haben dies bestätigt, und lassen selbst eine ganz vorübergehende

28*

Bildung von Aluminiumhypochlorit unter jenen Umständen nicht als wahrscheinlich erscheinen. Dennoch existirt diese Verbindung in der nach Orioli bereiteten Lösung, welche sie näher untersuchten. Sie fanden, daß hier, wie beim Zink, sofort etwas freie unterchlorige Säure abgespalten wird, was die große Bleichwirkung dieser Lösungen, aber auch ihre schnellere Zersetzlichkeit erklärt. Die Lösung hielt sich zwar verschlossen im Dunklen fast vollständig gut, ebenso wie die Calcium- und Magnesium-Hypochloritlösungen (entgegengesetzt dem Zink); dagegen verlor die im Dunklen offen aufbewahrte Lösung nach 33 Tagen die Hälfte der Bleichkraft, also genau wie die Zinklösung, und jedenfalls genau aus demselben Grunde, nämlich in Folge des Abdunstens von freier unterchloriger Säure, die sich immer wieder neu bildet. Im Tageslichte verschlossen aufbewahrt, verlor sie nach 33 Tagen drei Viertel der Bleichkraft, also ebenfalls genau so viel wie Zinklösung (und Chlorkalklösung).

R. Weiß (Deutsch. Pat. Nr. 38 048) stellt eine Bleichflüssigkeit durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Natriumaluminat, oder in eine Suspension von Calcium- oder Magnesiumaluminat, dar.

Die Gegenwart von freier unterchloriger Säure in der Zink- und Thonerdelösung, welche in der Chlorkalk- und Chlormagnesialösung nicht vorhanden ist, erwies sich auch sehr deutlich bei den von Lunge und Landolt (a. a. O., S. 345) angestellten Bleichversuchen mit Türkischroth-Zeug, unter gleichen Umständen und bei gleichem chlorimetrischen Gehalte der Lösungen. Die Zerstörung des Roth trat bei Chlorkalklösung nach 48 Stunden, bei Magnesialösung nach 36 Stunden, bei Zinklösung in $1\frac{1}{2}$ Stunden, bei Thonerdelösung in $3\frac{1}{2}$ Stunden ein, konnte aber bei den beiden ersten Flüssigkeiten ebenso schnell oder noch schneller als im Falle der beiden letzten erreicht werden, wenn man durch Kohlensäure oder verdünnte Essigsäure etwas unterchlorige Säure frei machte.

Zweiundzwanzigstes Capitel.

Die chlorsauren Salze.

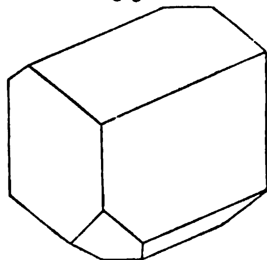
Chlorsaures Kali.

Das chlorsaure Kali scheint nach Kopp's Geschichte der Chemie III, S. 362, schon im 17. Jahrhundert dargestellt worden zu sein, wie aus zwei Schriften von Glauber hervorgeht, ohne daß man jedoch seine Natur näher erkannt hätte; vielmehr hielt es Glauber für Salpeter. Seine eigentliche Entdeckung und nähere Untersuchung verdankt man Berthollet, 1786 bis 1788. Gay-Lussac, Graham u. A. gaben Vorschriften für seine Darstellung, aber erst durch Liebig's Vorschrift (s. u.) wurde dieselbe zu einem für die große Technik erreichbaren Preise ermöglicht. Seitdem ist das chlorsaure Kali Gegenstand der Großfabrikation geworden und gehört mit in den Cyclus der Sodafabrikation, weil seine fabrikmäßige Darstellung, ganz ebenso wie diejenige des Chlorkalks, früher,

vor Entwickelung der Elektrolyse, nur in Verbindung mit der Darstellung von Sulfat aus Kochsalz und Schwefelsäure möglich war. Freilich stellt nur eine kleinere Anzahl von Sodafabriken Kaliumchlorat dar; es gehört eben nicht mehr in das Gebiet der Massenfabrikation, sondern in dasjenige der feineren Chemikalien, welche zwar in der Regel einen größeren Gewinn als die Großproducte lassen, aber nur in verhältnißmäßig sehr beschränkter Weise verkäuflich und auch nur mit viel größeren Umständen und bedeutenderer Sorgfalt darstellbar sind. Man verlangt z. B. im englischen Großhandel, daß das chlorsaure Kali nicht mehr als 0,05 Proc. durch Silberlösung nachweisbares Chlor enthalten dürfe, also etwa zu 99,9 Proc. aus chemisch reinem Kaliumchlorat bestehen müsse.

Das chlorsaure Kali bildet wasserhelle, glänzende Krystalle des monoklinischen Systems von kurz prismatischem Habitus (Fig. 163). Die beiden vorherrschenden Prismen bilden scheinbare Rhomboëder. Große Krystalle finden sich selten; das käufliche Salz bildet kleine irisirende Blättchen und Tafeln. Wenn es aus sehr stark chlorcalciumhaltigen Laugen krystallisirt (Rohkrystalle der Fabriken), so zeigt es, ohne Aenderung des Krystallsystems, einen völlig verschiedenen Habitus, nämlich nadelförmig zugespitzte kleine Krystalle, in Folge von verschiedener Entwickelung der Krystallflächen.

Fig. 163.



Es ist weicher als Steinsalz; specif. Gew. 2,326 bis 2,35. Es ist luftbeständig, schmeckt kühlend, herb und salpeterähnlich. In größeren Mengen wirkt es, wie alle Kalisalze, giftig. Seine chemische Zusammensetzung ist

K	39,13 =	31,92	Proc.
Cl	35,46 =	28,92	"
3 O =	48 =	39,16	"
$KClO_3$ =	122,59 =	100,00	Proc.

Das Kaliumchlorat schmilzt bei 334° (Pohl, Liebig's Jahresber. 1851, S. 59) ohne Sauerstoffverlust, zersetzt sich aber schon bei 352° unter Aufschäumen, lebhafter in der Glühhitze, wobei ein Theil in Chlorkalium und Sauerstoff und ein anderer Theil bei nicht zu hoher Hitze in Chlorkalium und überchlorsaures Kalium zerfällt; bei weiterem Erhitzen zerfällt auch letzteres in Chlorkalium und Sauerstoff. Das aus Kaliumchlorat entwickelte Sauerstoffgas enthält stets ein wenig Chlor. Nach Carnelley (Journ. Chem. Soc. 1878, 2, 277) wäre sein Schmelzpunkt erst 359°; sein Zersetzungspunkt müßte also etwas höher liegen.

Das chlorsaure Kali löst sich in Wasser unter Erkältung; 100 Theile Wasser lösen nach Gay-Lussac

bei	0°	12,32°	15,37°	24,43°	35,02°	49,08°	74,89°	104,78°
	3,33	5,60	6,03	8,44	12,05	18,96	35,40	60,24 Gew.-Theile,

nach Girardin bei 28 bis 35°	40°	47°	65°	
9,5	12,3	14,4	18,3	29,1 Gew.-Theile.

Nach V. Meyer enthält die bei 99° gesättigte Lösung 55,54 Proc.

Seine Löslichkeit steigt also namentlich über 50° in viel höherem Verhältnisse als die Temperatur. Die gesättigte Lösung kocht nach Kremers bei 105°. Specifisches Gewicht der Lösung bei 19,5° nach Kremers' Versuchen und Gerlach's Berechnung:

Proc. $KClO_3$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Specif. Gew.	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033	1,039	1,045	1,052	1,059	1,066.

In absolutem Weingeist ist es unlöslich, in wasserhaltigem nur sehr wenig, um so weniger, je stärker er ist.

Die Bildungswärme des Kaliumchlorats aus den Elementen beträgt + 94,6, aus KCl und O_3 aber — 11,0 Cal. (für das Natriumchlorat betragen diese Größen + 85,4 und — 12,3).

Zur Darstellung des chlorsauren Kalis sind folgende Methoden angegeben worden:

1. Die von Gay-Lussac. Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 3 Thln. Wasser vollständig mit Chlorgas, läßt sie einige Tage stehen und erhitzt dann zum Kochen, um alles unterchlorigsaure Kali zu zersetzen:

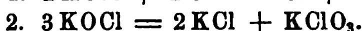


$$6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O.$$

Eigentlich geht die Reaction in zwei Stadien vor sich:



1. $2\,KOH + 2\,Cl = KCl + KOCl + H_2O,$



2. $3\,KOCl = 2\,KCl + KClO_3.$

Nach Morin (Ann. Chim. Phys. 37, 154) erhält man jedoch nur 1 Aeq. chlorsaures Kali auf 18 Aeq. Chlorkalium, weil beim Abdampfen der Lösung viel Sauerstoff fortgeht. Man kann auch statt Aetzkali eine Lösung von Kaliumcarbonat mit Chlorgas sättigen, was aber schwieriger und unter bedeutenden Verlusten an Chlor und unterchloriger Säure von statten geht, weshalb Aetzkali vorzuziehen ist. In beiden Fällen wird eine sehr große Menge von Aetzkali resp. Potasche in das viel weniger werthvolle und von dem Kaliumchlorat durch Krystallisation nur schwer völlig trennbare Chlorkalium verwandelt. Diese Methode hat also kein technisches Interesse.

2. Graham (Phil. Mag. J. 18, 518) schlug, zur Ersparniß an Kali, vor, Chlorgas bis zur Sättigung zu einem innigen Gemenge von 1 Aeq. Kaliumcarbonat und 1 Aeq. trockenem Kalkhydrat zu leiten (also auf 100 Thle. K_2CO_3 das Hydrat aus 40 Thln. CaO). Die Absorption erfolgt rasch, unter Erwärmung bis über 100° und Verdampfen des Wassers. Man erhitzt die gesättigte Masse, um alles etwa vorhandene unterchlorigsaure Kali zu zersetzen, zieht mit Wasser aus, wobei sich chlorsaures Kali neben Chlorkalium löst und Calciumcarbonat zurückbleibt. Auch diese Methode kommt derjenigen von Liebig in Bezug auf technische Anwendbarkeit nicht gleich, und noch weniger kann man dies von dem lange nach Liebig, nämlich 1850, gemachten Vorschlage von Calvert sagen, Chlor unter Erwärmen in ein Gemenge von Kalilauge und Kalk einzuleiten (Chem. Soc. Quart. Journ. 3, 106; Liebig's Jahresber. 1850, S. 273).

3. Aus Chlorkalk. Nach Liebig (Mag. Pharm. 35, 225) soll man 10 Thle. käuflichen Chlorkalk durch Anreiben mit Wasser und Abdampfen zur Trockne in ein Gemenge von Calciumchlorat und Chlorcalcium in Wasser lösen,

filtriren, mit 1 Thl. Chlorkalium versetzen und zur Krystallisation abdampfen. Dabei verliert man aber sehr viel durch Sauerstoffentwickelung beim Abdampfen (s. oben S. 370).

4. Die bis auf die neueste Zeit einzige technisch angewendete Methode ist ebenfalls in ihren wesentlichen Zügen von Liebig angegeben worden (Ann. Pharm. **41**, 307). Man soll danach ein Gemenge von 1 Mol. Chlorkalium und 3 Mol. gebranntem Kalk mit Wasser zu einem dünnen Brei anmachen, diesen mit Chlor sättigen, filtriren, und aus der Lösung, welche nur Kaliumchlorat und Chlorcalcium enthält, das erstere durch Abdampfen und Krystallisiren gewinnen. Die jetzt übliche Methode unterscheidet sich hiervon nur dadurch, daß man das Chlorkalium später zusetzt, meist sogar erst nach erfolgter Sättigung des Kalks mit Chlor.

5. Von größter Wichtigkeit ist in den letzten Jahren die Darstellung der chlorsauren Salze durch Elektrolyse geworden, welche in dem vierten Buche dieses Bandes beschrieben werden soll.

An dieser Stelle beschreiben wir nur die Darstellung des chlorsauren Kalis (und Natrons) nach dem Liebig'schen Verfahren, welches in England 1847 eingeführt wurde und noch jetzt in allen Fabriken ausgeübt wird, welche nicht nach dem elektrolytischen Verfahren arbeiten [1]).

Fabrikation des chlorsauren Kalis nach dem Liebig'schen Verfahren.

Diese Fabrikation setzt sich aus folgenden Theilen zusammen:

1. Darstellung von Chlor.
2. Absorption des Chlors durch Kalkmilch unter Bildung von chlorsaurem Kalk.
3. Eindampfen der (in Kaliumchlorat umgesetzten) Laugen.
4. Krystallisation des Rohchlorats.
5. Verwendung der Mutterlaugen.
6. Umkrystallisiren der Rohkrystalle, Trocknen, Mahlen etc.

1. Darstellung des Chlors.

Die Darstellung des Chlors zu diesem Zwecke geschieht genau wie für die Fabrikation von Chlorkalk, insbesondere von flüssigem Chlorkalk (S. 424). Man

[1]) Ich gebe die folgende Beschreibung im Wesentlichen nach meinen persönlichen Erfahrungen und Beobachtungen, wie schon in der ersten Auflage dieses Buches, selbstverständlich mit voller Berücksichtigung des seitdem in dieser Richtung neu Hinzugekommenen. Eine größere Monographie „Die Fabrikation von chlorsaurem Kali und anderen Chloraten", von K. W. Jurisch (Berlin 1888), ist ebenfalls benutzt worden, soweit sie Brauchbares enthält; sie besteht größtentheils aus einer äußerst minutiösen Beschreibung der Muspratt'schen Fabrik, mit theilweise recht unwesentlichen Einzelheiten der Apparate, der Lagerbücher und Laboratoriumshefte. Die daraus entnommenen Notizen sind sämmtlich durch Beifügung des Namens „Jurisch" kenntlich gemacht. Eine andere hier benutzte Monographie ist der Artikel von Péchiney über chlorsaure Salze in Frémy's Encyclopédie Chimique, tome V, section I, 2. partie, p. 189—216.

kann hier das verdünnte Deacon-Chlor mit großem Vortheil anwenden, weil es für diesen Zweck keiner Trocknung mit Schwefelsäure bedarf (vergl. S. 426 bei Bleichflüssigkeit), sondern auch ein Gehalt desselben an Kohlensäure (S. 363) hier keine Bedenken erregt.

2. Darstellung von chlorsaurem Kalk.

Die Apparate, in denen das Chlorgas auf Kalkmilch wirkt, um Calciumchlorat zu erzeugen, können eine sehr verschiedenartige Gestalt haben und auch aus verschiedenem Materiale bestehen. Sie sind in den allermeisten Fällen so eingerichtet, daß das Chlor nur unter ganz geringem Drucke einzutreten braucht, indem es nur auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirkt, was aber nur dann genügt, wenn diese fortwährend erneuert wird. Apparate, die für größeren Druck bestimmt sind, in denen also das Chlor unter der Oberfläche der Flüssigkeit eingeführt werden soll, müssen mittelst Druck- oder Saugvorrichtungen betrieben werden, welche die Arbeit sehr compliciren und welche sich fast überall als unbrauchbar erwiesen haben.

Die Apparate für Darstellung von Calciumchlorat gleichen im Princip durchaus denjenigen, in welchen flüssiger Chlorkalk gemacht wird (S. 424 ff.). Der Unterschied zwischen beiden Operationen liegt gar nicht im Apparate, nicht einmal in den aufeinander wirkenden Mengen (in allen Fällen wirken je zwei Atome Chlor auf 1 Mol. Calciumhydroxyd), sondern ausschließlich im Verfahren. Wenn man die Reaction nur bis zur Bildung von Hypochlorit treiben will, so muß man die Temperatur niedrig halten und das Chlor nie in Ueberschuß kommen lassen; das Gegentheil dieser Bedingungen gilt für die Bildung von Chlorat, doch muß auch hierbei die Temperatur nicht allzu hoch steigen, und wird der Ueberschuß des Chlors weiter ausgenutzt.

Die älteren, längst nicht mehr gebräuchlichen bleiernen Absorptionsapparate sind in der ersten Auflage, 2, 882 beschrieben und gezeichnet. Jurisch (S. 13 ff.) beschreibt die ebenfalls längst veralteten achteckigen Steinapparate, deren Name „Octagons" sonderbarer Weise in einigen englischen Fabriken auch auf die seitdem überall eingeführten Gußeisencylinder übertragen worden ist. Es hat keinen Zweck, im vorliegenden Falle Steinkästen anzuwenden, da die Gegenwart des Kalks das Gußeisen vollkommen vor dem Angriffe des Chlors schützt. Weiterhin giebt Jurisch (S. 27 ff.) die ausführliche Beschreibung eines aus den Kuhlmann'schen Fabriken entnommenen Absorptionsapparates (Engl. Pat. von Clark, Nr. 1181, 1880), bei dem das Chlor nahe über dem Boden des Cylinders eintritt und vermittelst einer umgekehrten, an der Wand befestigten spiraligen Rinne gezwungen wird, ebenfalls in einer Spirallinie aufzusteigen, wobei seine Absorption sehr gut von statten geht. Diese Apparate lassen sich nicht gut anders als aus Eisen mit Bleifutter ausführen und scheinen sich in den Kuhlmann'schen Fabriken, wo sie nur für flüssigen Chlorkalk, also bei niedriger Temperatur und stets überschüssigem Kalk, arbeiteten, ganz gut gehalten zu haben, sind aber auch dort längst durch zweckmäßigere Apparate (S. 426) verdrängt worden. Für Calciumchlorat, wo man warm arbeiten muß, erwiesen sich

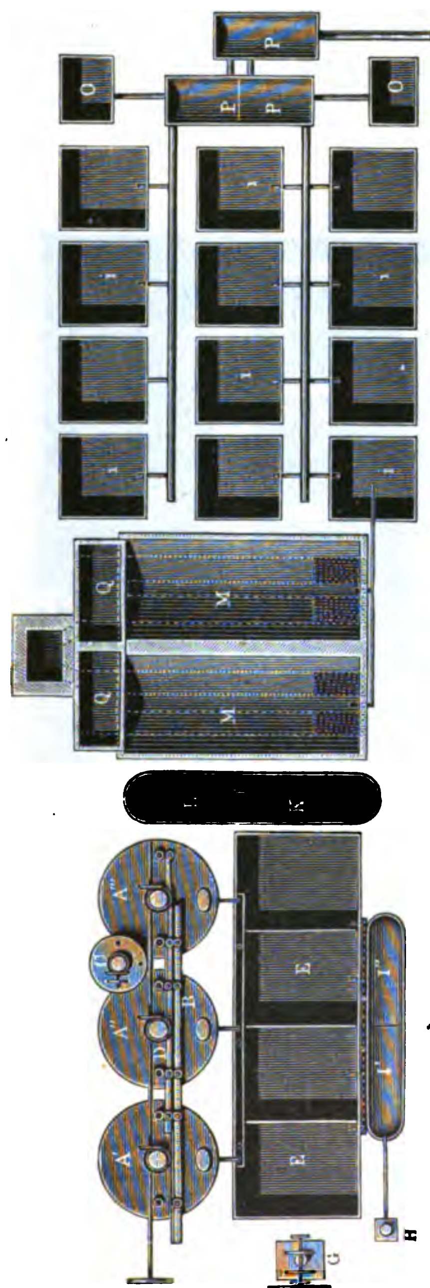


Fig. 164.

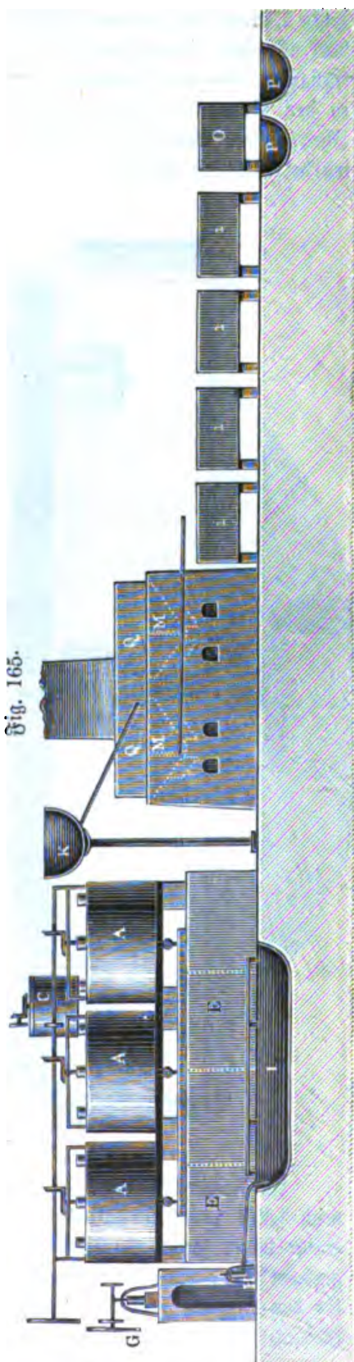
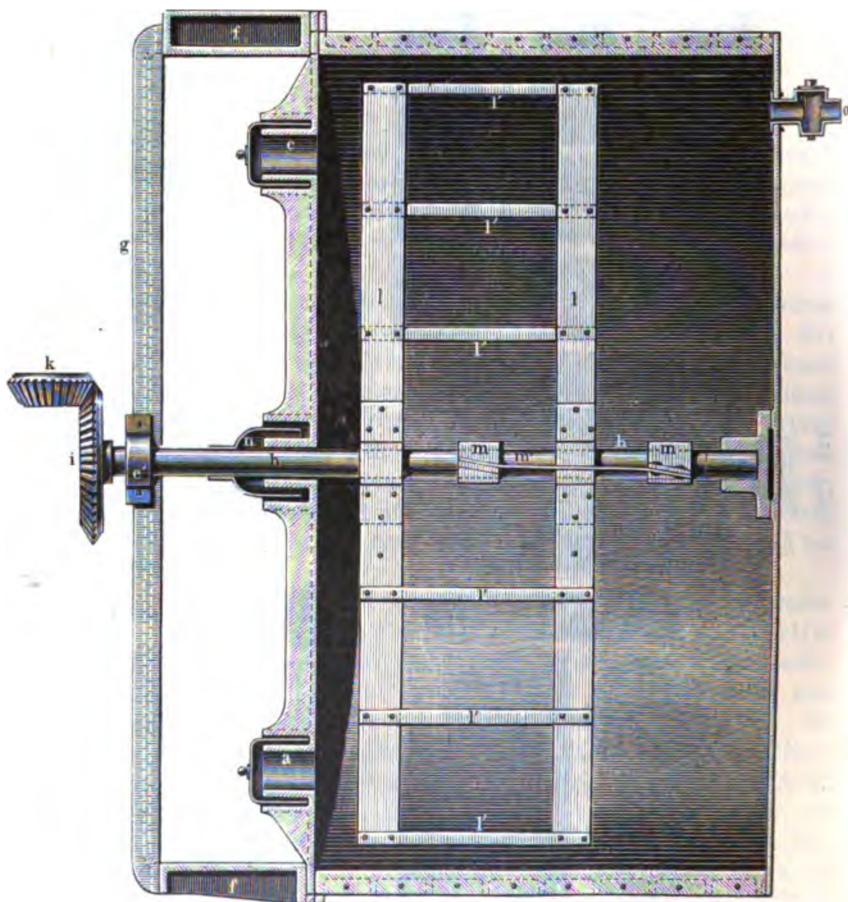


Fig. 165.

solche Bleiapparate als unbrauchbar, wie man aus Jurisch (S. 30) selbst ersieht. Auf alle Fälle involviren sie ein mechanisches Ansaugen des Chlors durch einen Exhaustor von einer Capacität von 25 cm Quecksilberdruck; das effective Vacuum in den Apparaten betrug noch 10 cm Quecksilber, oder 1,36 m Wasserdruck! Ihre nähere Beschreibung kann füglich hier unterbleiben, da sie Niemand heute würde einführen wollen.

Fig. 166.

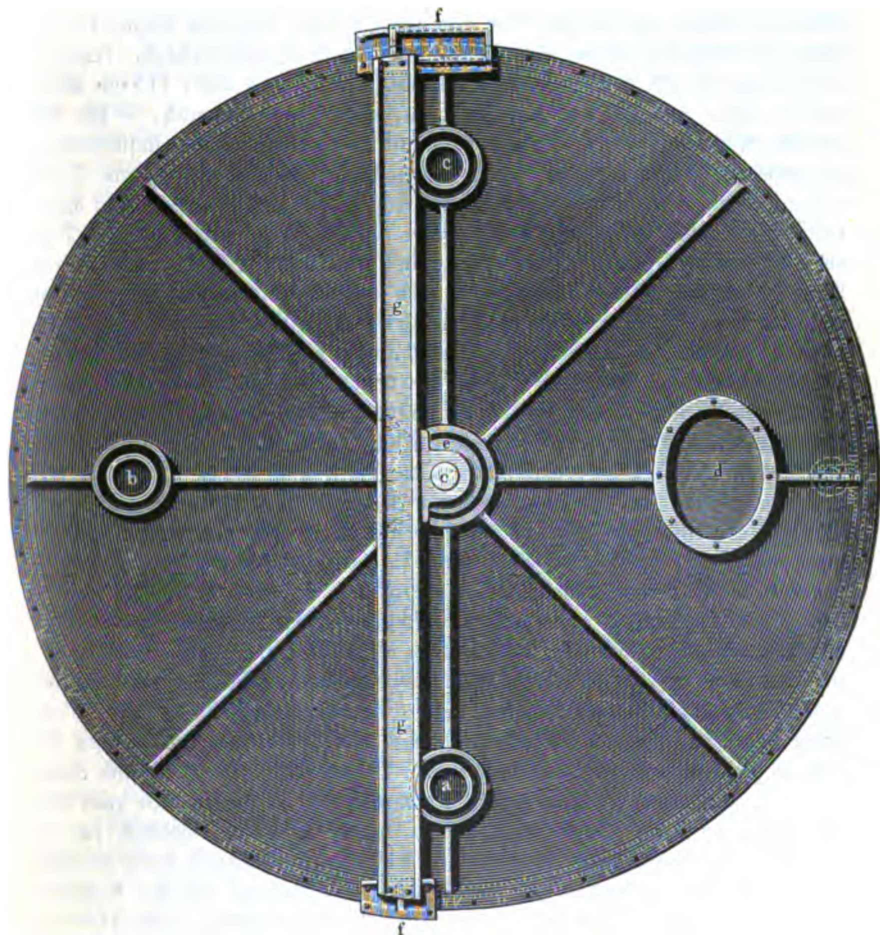


In Folgendem seien die Einrichtungen und Methoden beschrieben, deren ich mich selbst zur Fabrikation in großem Maßstabe bedient habe, wobei natürlich einige durch locale Umstände verursachte Modificationen hier nicht in Betracht gezogen sind. In den meisten größeren Fabriken bestehen ähnliche Einrichtungen. In den Figuren 164 und 165 (a. v. S.) ist die Einrichtung zur Fabrikation des Rohsalzes dargestellt. Der Apparat, wie er hier gezeichnet ist, reicht mindestens

hin, um 350 bis 400 kg chlorsaures Kali täglich zu fabriciren; in der That wurden mit drei Cylindern von den angegebenen Dimensionen und drei ganz bedeutend kleineren und mit schlechteren Rührapparaten ausgestatteten bis 750 kg täglich erzielt, wenn genug Chlor eingeleitet werden konnte.

Es stellen hier *A' A'' A'''* die Absorptionscylinder vor, *B* das Hauptgasrohr, *C* den Reservecylinder, *D* das Rückgangsrohr für Gas; *EE* die Absatzkästen für

Fig. 167.



Calciumchlorat; *G* Dampfmaschine; *H* Pumpe für Chloratlauge aus dem Sumpfe *I'* und *I''*; *K* Reservoir für concentrirte Chloratlauge, *L* desgleichen für Waschwässer; *MM* Abdampfpfannen für Chloratlauge; *ii* Krystallisirgefäße für Rohsalz; *OO* Abtropfkästen für dasselbe; *PP* Schlammfänge zum Auffangen von mitgerissenem Salz beim Ablassen der Mutterlaugen. *Q* durch die Abhitze

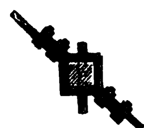
der Pfannen *MM* geheizte Pfannen zum Auflösen von Krusten, Schlamm ꝛc. von Kaliumchlorat, dessen Lösung direct in die Pfannen *M* zurücklaufen soll.

Die Absorptionsgefäße *A′A″A‴* sind aus Gußeisen. Die Einzelheiten der Cylinder sind aus Fig. 166 (Querdurchschnitt), S. 442, und Fig. 167 (Ansicht von oben), S. 443, ersichtlich. Sie sind 3,1 m im Lichten weit und 1,7 m im Lichten hoch; Boden und Decke bestehen aus einem Stücke, der Mantel aus mehreren Segmenten; sämmtliche Verbindungen sind durch Flanschen, Schraubenbolzen und Rostkitt (wozu Fugen ausgespart sind) hergestellt. Die Gußstärke beträgt nur 25 mm; doch sind alle Flanschen durch eine Anzahl kleiner keilförmiger Ansätze, und der Deckel durch sechs radiale Rippen verstärkt. Letzterer ist mit einer Anzahl von Oeffnungen versehen, nämlich *a*, *b* und *c* (15 cm weit) zum Einleiten und Ableiten von Chlorgas, *d* für das Mannloch, *e* für die centrale Rührwelle. *a*, *b*, *c* und *e* sind mit zwei concentrischen, aufstehenden, angegossenen Ringen versehen, welche einen Wasserverschluß von 15 cm Tiefe bilden; wenn gerade kein Gasrohr hineingesetzt ist, so werden *a*, *b* und *c* durch aufgesetzte Kappen von Thon, Gußeisen oder gefirnißtem Eisenblech bedeckt. Das ovale Mannloch *d* (46 × 38 cm) wird mit einem inneren Rande von starkem Walzblei versehen, welcher 15 bis 20 cm nach unten hineinreicht und bei gefülltem Cylinder einen Wasserverschluß bildet; im Uebrigen bleibt das Mannloch jederzeit offen, so daß man jederzeit nicht nur Beobachtungen dadurch anstellen und Proben ziehen, sondern auch Kalkhydrat nachschütten kann. Auch die centrale Oeffnung *e* bildet einen Wasserverschluß, so daß die centrale Welle *h* vermittelst eines angeschraubten Bechers *n* ohne Stopfbüchse gasdicht darin läuft. Die Welle *h* ist von Schmiedeisen, von quadratischem Querschnitt und 10 cm Seite, in den Lagern abgerundet; für ihre Führung dienen zwei an die Deckelränder angeschraubte Böcke *ff* und ein Quersteg *g*, an welchem sich das seitlich angegossene Zapfenlager *e′* befindet; unten rotirt die Welle *h* in einem stehenden Lager. Sie wird von oben durch conische Räder *i* und *k* angetrieben; ersteres von 60 cm, letzteres von 30 cm Durchmesser. *k* ist auf einer 75 mm starken Hauptwelle, welche über alle Cylinder hingeht, mit Frictionskoppelung verschiebbar angebracht. Die Dampfmaschine zum Betriebe von sechs Absorptionscylindern hatte nur zwei Pferdestärken. Inwendig sind an die Welle durch Schraubenverbindung die vier 15 cm tiefen und 25 cm starken Rührarme *ll* und *mm* angebracht, von welchen die ersteren gegen die letzteren um einen rechten Winkel verstellt sind; sie sind etwas geneigt gemacht, um die Flüssigkeit besser durschneiden zu können. Je zwei derselben sind durch die Querarme *l′* und *m′* wieder verbunden, wodurch sie abgesteift werden und zugleich ein besseres Umrühren der Flüssigkeit hervorgebracht wird. Fig. 168 verdeutlicht die Verbindung der Rührarme mit der stehenden Welle durch einen Horizontalschnitt. Im Boden befindet sich der 75 oder 100 mm im Lichten haltende, gußeiserne Ablaßhahn *o*.

Die Cylinder *A′A″A‴*, wie sie hier angegeben sind, erscheinen freilich nur für einen ziemlich großen Betrieb geeignet, da man sie doch mindestens zu dreien combiniren muß, und damit also 400 kg Kaliumchlorat täglich fabriciren kann. Für kleineren Betrieb wird man also auch kleinere Cylinder wählen. Ich habe solche in nicht-englischen Fabriken von nur 2 m Durchmesser und 1 m Höhe ge-

sehen, habe aber im Betriebe gefunden, daß die großen Cylinder sehr viel besser wirkten, als eine andere Batterie von bedeutend kleineren Cylindern (2,55 m Durchmesser und 1,5 m hoch), welche allerdings kein so gut wirkendes Rührwerk hatten, aber auch nach Verbesserung desselben viel langsamer wirkten als die großen Cylinder; vermuthlich, weil die letzteren sich mehr erwärmten. Man kann dem natürlich bei kleineren Cylindern durch Einleiten von Dampf nachhelfen, was bei großen Cylindern völlig unnöthig und sogar durchaus nicht rathsam ist; dadurch wird außerdem die Flüssigkeit verdünnt. Auch möchte bei kleinen Cylindern eine schlecht Wärme leitende Umhüllung anzurathen sein, welche man bei großen Cylindern ebenfalls weglassen muß, damit sie sich nicht zu sehr erhitzen.

Fig. 168.



Die drei (oder mehr) Cylinder $A' A'' A'''$ bilden nun eine Batterie, welche stets zusammen arbeitet. Vermittelst der über ihnen liegenden 125 mm weiten Blei- oder Thonröhren *B* kann das Chlor nach Belieben in jeden der Cylinder, z. B. A', durch dessen links liegenden Wasserverschluß *a* eingeleitet werden; dazu ist für jeden solchen auf der Röhre *B* ein entsprechender Wasserverschluß angebracht, und man braucht nur diese beiden durch ein bewegliches Doppelknierohr zu verbinden. Sehr gut ließen sich auch die auf S. 265 bis 267, Fig. 104 bis 107 angegebenen Vorrichtungen zur An- oder Abstellung des Gasstromes anbringen. Das Gas geht aus *c* heraus (*b* dient nur zur Reserve) und geht durch ein besonderes Doppelknierohr u. dergl. in die Oeffnung *a* des nächsten Cylinders A''; von diesem geht das Gas aus *c* nach *a* von A''', und aus diesem endlich durch *c* nach dem kleinen Reservecylinder *C*, welcher ebenfalls mit Rührwerk versehen ist, und welcher so hoch steht, daß seine Lauge in die Cylinder A' und A''' durch deren Mannlöcher eingelassen werden kann. Wenn nun A' fertig ist, so läßt man das frische Gas nach A'' treten, leert und beschickt A' von Neuem und führt dann das Gas von A''' zurück nach A', wozu das 10 cm weite Verbindungsrohr *D* dient. Die Cylinder arbeiten also jetzt in der Ordnung $A'' — A''' — A'$; auch von A' geht das Gas durch ein 10 cm weites Bleirohr nach *C*. Es liegt auf der Hand, daß die Arbeit um so glatter und besser geht, je mehr Cylinder zusammen arbeiten; sechs ist z. B. eine sehr gute Anzahl. In diesem Falle wird das Chlor so gut wie ganz absorbirt, noch ehe es nach *C* kommt; der Sicherheit wegen muß man aber doch *C* noch mit einer kleinen Chlorkalkkammer in Verbindung setzen, welche sämmtliches bei zufälligen Stillständen der Maschinerie, bei zu stürmischer Entwickelung von Chlor &c. unabsorbirt aus dem Apparate entweichende Gas noch schließlich aufnimmt, und deren Product, aus welchem sich freilich nur schwer starker Chlorkalk machen ließe, statt frischen Kalkhydrats mit verwendet wird. Wo man chlorsaures Kali neben Chlorkalk macht, sollte man jedenfalls schon vom Hauptgasrohre eine Ableitung nach den Chlorkalkkammern haben, um bei Stillständen das Gas sofort direct dahin leiten zu können.

Die Absorptionscylinder werden bis 25 cm unter dem Deckel mit Wasser oder mit schwachen Laugen (Waschwässern von dem Schlamme früherer Operationen) gefüllt; weiter darf man nicht auffüllen, weil das Kalkhydrat einigen Raum einnimmt, ferner die Flüssigkeit durch Erwärmung und aus dem Chlor

sich verdichtenden Wasserdampf ihr Volum bedeutend vermehrt und endlich auch Raum für das Gas übrig bleiben muß.

Ganz anders als die im Obigen beschriebene (oder irgend eine der von Jurisch angeführten) Einrichtung ist diejenige, welche in der Fabrik von

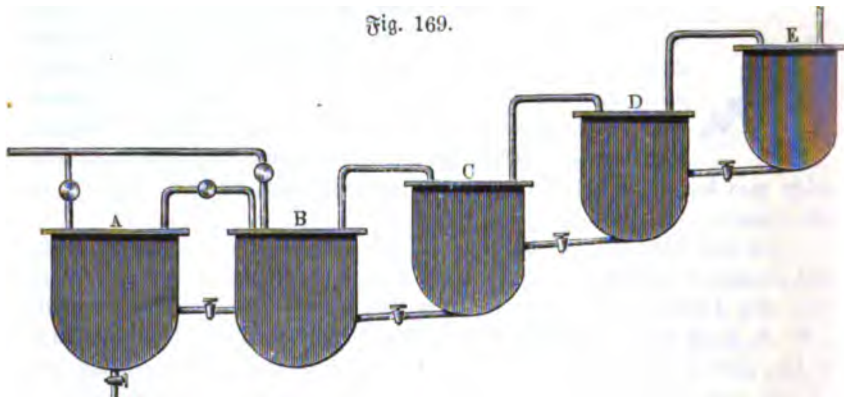
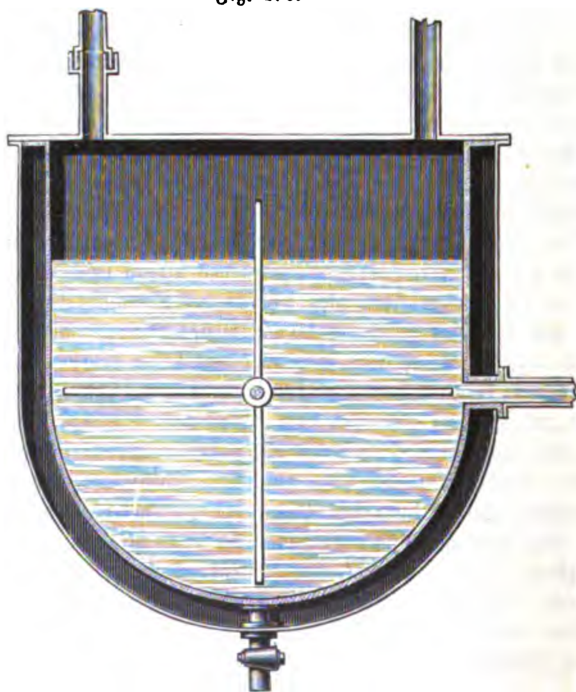


Fig. 169.

Fig. 170.



A. R. Péchiney in Salindres im Betriebe ist und welche nach meiner eigenen Beobachtung daselbst so vorzüglich functionirt, daß sie sich in der That am meisten von allen zu empfehlen scheint. Sie wird durch die Skizze Fig. 169

verdeutlicht. Fig. 170 zeigt einen Querdurchschnitt eines der Gefäße. Die (für zehn Tonnen pro Woche dienende) Batterie besteht aus fünf Gefäßen *A* bis *E*, von der Form von Halbcylindern mit gerade aufsteigenden Seitenwänden, etwa 1,7 m breit, 2 m hoch und 2 m lang. Durch die beiden geraden Endwände geht eine horizontale Rührwelle, deren Schaufeln bis über den Flüssigkeitsspiegel hinausragen, und die ausgezeichnet dahin wirken müssen, das Chlor unter die Oberfläche der Kalkmilch zu treiben. Die Welle läuft in ganz einfachen, mit Hanf gedichteten Stopfbüchsen, die natürlich ziemlich häufig reparirt werden müssen. Die Gefäße bestehen aus Gußeisen und sind von einem 5 cm abstehenden schmiedeisernen Mantel umgeben, der zur Wasserkühlung dient, welche dort (im Süden von Frankreich) nöthiger als weiter im Norden sein mag. (Ueber die dort beobachtete Temperatur vergl. unten S. 452.) Von den Gefäßen stehen die untersten *A* und *B* auf demselben Niveau, *C*, *D* und *E* sind staffelförmig höher aufgestellt, und alle sind so mit einander verbunden, daß man den Inhalt jedes oberen in das nächste untere einlaufen lassen kann. Das frische Chlorgas tritt immer nur in *A* oder *B* ein, und zwar fast immer nur in *A*, und dann weiter durch *B*, *C*, *D* und *E*; nur dann, wenn *A* abgelassen wird, geht es gleich nach *B* und von da weiter. Die complicirten Röhrenleitungen und Umstellungsvorrichtungen der anderen Systeme fallen also ganz fort. Die Absorption ist so ausgezeichnet, daß, trotzdem *E* einfach mit der Luft in Verbindung steht, nicht der mindeste Geruch zu bemerken war. Sobald der Inhalt von *A* fertig ist, wird er durch einen Bodenhahn abgelassen; dann öffnet man alle Verbindungshähne zwischen den fünf Gefäßen und läßt gleichzeitig in das oberste, *E*, frische Kalkmilch einfließen, so daß der Inhalt jedes Gefäßes in das nächstvorhergehende gedrängt wird. Die Arbeit geht so mit größerer Einfachheit und Regelmäßigkeit vor sich, und das Chloridchlor kommt nie über 5,5 Mol. auf 1 Mol. Chloratchlor (s. u.).

Arbeit in den Absorptionsapparaten. Die Menge des Kalks muß zu der des Wassers in einem bestimmten Verhältnisse stehen, so daß die resultirende Calciumchloratlauge die richtige Concentration zeigt. Nach meinen Erfahrungen arbeitet man am besten, wenn die fertige Lauge nicht mehr als 16° B. (1,125) oder höchstens 17° B. (1,134) zeigt; schon bei 18° (1,142) dauert es verhältnißmäßig zu lange, bis sie fertig ist. Jurisch (S. 23) spricht von Laugen bis zu 1,165 specif. Gew., erwähnt aber S. 85, daß man es bei Muspratt in Widnes für am günstigsten halte, die Laugen zwischen 1,145 und 1,15 herzustellen, und sich jedenfalls zwischen 1,13 und 1,165 als den äußersten Grenzen zu bewegen. Bei Muspratt in Liverpool hielt man nach Jurisch (S. 87) die Laugen durchschnittlich um 0,01 niedriger [was dann mit meinen eigenen Vorschriften fast genau stimmt], bei Kunheim dagegen mache man sie 24 bis 26° B. = 1,20 bis 1,22 specif. Gew., bei Péchiney angeblich 25° B. = 1,21 specif. Gew. [Péchiney selbst, a. a. O., S. 211, giebt als höchste Stärke 24° B. = 60 bis 70 g Calciumchlorat im Liter].

Nach Péchiney nimmt man in verschiedenen Fabriken 50 bis 100 g CaO auf ein Liter.

Bei den oben S. 444 angegebenen Dimensionen des Apparates wird man pro Cylinder 1750 kg Kalkhydrat brauchen, welches durch ein Sieb mit 12 mm

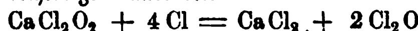
lichter Weite der Oeffnungen geworfen worden ist. Davon trägt man aber am ersten Morgen nur 1150 kg, die anderen 600 kg erst am nächsten Morgen ein; am dritten Tage ist in der Regel der Inhalt des Cylinders in Chlorat verwandelt.

Bei regelmäßiger Arbeit bekommt der frisch mit Kalk beschickte Cylinder das von einem anderen älteren Cylinder abgehende Gas, und wird seinerseits mit frischem Gas beendigt. Erst wenn er frisches Gas bekommt, erwärmt er sich in der Regel und wird dann bald (in 12 bis 24 Stunden) fertig. Anfangs wird die Flüssigkeit nur lauwarm; dann tritt viel Schaum auf, welcher sich in dem Mannloche zeigt; auch steigt die Hitze auf einen ziemlichen Grad. Zuletzt nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Färbung an und der Schaum verschwindet dann meistens wieder, jedoch nicht immer. Die Operation kann als beendet angesehen werden, wenn eine aus dem Mannloche entnommene Probe sich schnell und vollständig mit verhältnißmäßig wenig Rückstand absetzt, wenn die klare Lösung eine stark rosenrothe Färbung zeigt, nach Chlor (nicht mehr nach unterchloriger Säure) riecht und Lackmuspapier sofort bleicht. So lange sie noch nicht fertig ist, also noch unterchlorigsaures Salz enthält, entwickelt sie mit Salzsäure in der Kälte Ströme von Chlor; später nicht mehr. Cylinder von 16° B. setzen sich meist besser ab und zeigen eine dunkler rothe Farbe als solche von 18° B. Die rothe Färbung wird allgemein der Bildung von übermangansaurem Salz aus mechanisch übergerissenem oder im Kalk enthaltenem Mangan zugeschrieben; zwar behaupteten Opl (Polyt. Journ. **215**, 237) und Blunt (Chem. News **34**, 171), daß die färbende Substanz eisensaurer Kalk sei, aber Davis (Chem. News **34**, 183) erwies mit Bestimmtheit die Anwesenheit von Mangan in allen roth gefärbten Lösungen von Calciumchlorat und Bleichflüssigkeit, und leistete den spectroskopischen Nachweis der Uebermangansäure selbst. Wagner (Chem.-Ztg. 1893, S. 153) bestätigt, daß die Rosafärbung der Calciumchloratlösung ausschließlich von Mangan herrührt, wie man durch das Spectroskop erweisen kann. Bei vollständig manganfreien Materialien tritt keine Rosafärbung auf. Dasselbe zeigen Bailey und Jones (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 232), die außerdem nachweisen, daß aus manganfreien Materialien bei Zusatz erheblicher Mengen von Eisenverbindungen keine rothgefärbte Lauge erhalten wird, wohl aber bei Zusatz einer Spur von Mangan. Damit ist die Ferrat-Theorie endgültig beseitigt.

Sowie der Inhalt eines Cylinders nach den oben angegebenen Anzeichen vollständig in Chlorat verwandelt ist, läßt man sofort nach Abstellung des Gases Klares und Schlamm zugleich durch den großen Bodenhahn in die Absatzgefäße laufen und beschickt den Cylinder unmittelbar darauf mit frischem Wasser resp. Waschwässern und Kalk, um ihn jetzt zu dem letzten der Serie zu machen.

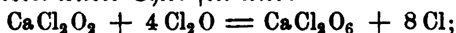
Wenn man einen Cylinder nicht hinter einander fertig machen kann, sondern die Arbeit vorher unterbrechen muß, also z. B. in England am Ende der Woche, über den Sonntag, so dauert es immer viel länger, ehe er sich erwärmt und die Chloratbildung eintritt. Für solche Fälle wäre eine Erwärmung mit Dampf vielleicht angebracht, während dies bei fortlaufender Arbeit ganz unnöthig ist. Ganz ähnlich verhält es sich, wenn man statt reinen Wassers oder schwacher

Waschwässer eine schon etwas concentrirte Lösung nimmt und dann natürlich bedeutend weniger Kalkhydrat zusetzen muß. Auch hier erwärmt sich die Flüssigkeit nicht und will sich nicht röthen. Es ist also besser, solche concentrirtere Waschlaugen, z. B. die Laugen des Reservecylinders *C*, auf mehrere der Absorptionscylinder zu vertheilen. Zu der Chloratbildung ist eben eine gewisse Wärme durchaus erforderlich, welche freilich nicht von außen zugeführt zu werden braucht, sondern bei der Reaction selbst erzeugt wird. Anfänglich entsteht nur Bleichflüssigkeit: $2\,CaO + 4\,Cl = CaCl_2 + Ca(OCl)_2$; der unterchlorigsaure Kalk setzt sich bei Zufuhr von mehr Chlor unter Wärmeentwickelung in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium um, ohne jedoch mehr Chlor aufzunehmen: $3\,Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2\,CaCl_2$, so daß im Ganzen auf 1 Mol. chlorsauren Kalk 5 Mol. Chlorcalcium kommen. Warum diese Umsetzung doch nur bei Einfluß von mehr Chlor vollständig und ohne großen Sauerstoffverlust eintritt, ist nicht ganz sicher bekannt. Man kann wohl annehmen, daß das überschüssige Chlor mit dem Hypochlorit erst unterchlorige Säure bildet:



$$CaCl_2O_2 + 4\,Cl = CaCl_2 + 2\,Cl_2O$$

und daß diese letztere dann eine weitere Menge von unterchlorigsaurem Kalk zu Chlorat oxydirt, wobei wieder Chlor frei wird:



$$CaCl_2O_2 + 4\,Cl_2O = CaCl_2O_6 + 8\,Cl;$$

doch ist diese Aufeinanderfolge der Reactionen noch nicht bestimmt erwiesen worden. Ganz ohne Sauerstoffverlust geht es übrigens nie ab; während der Gleichung nach in der fertigen Lauge genau 1 Mol. Chlorat auf 5 Mol. Chlorid vorkommen sollte, kann man nur sehr selten unter 5,3 Mol. des letzteren kommen; 5,4 bis 5,5 sind immer noch annehmbar, aber auch 5,6 bis 5,8 Mol. Chlorid auf 1 Mol. Chlorat kommen vor. In den französischen Fabriken kühlt man die Absorptionsgefäße absichtlich ab, um den Verlust durch Sauerstoffentwickelung zu vermindern. Da von den oben erwähnten 0,3 bis 0,5 Mol. Chlorcalcium, welche man zu viel erhält, ein Theil natürlich auf Rechnung der in dem Chlor nie völlig fehlenden Salzsäure zu setzen ist, so bleibt überhaupt nur sehr wenig für das durch Sauerstoffverlust aus Chlorat entstandene Chlorid übrig; doch mag bei den heißen französischen Sommern ein schlimmeres Verhältniß des Chlorats zu Chlorcalcium eintreten, wenn man nicht abkühlt.

Temperaturgrenze. Nach Jurisch (S. 25) wurde in der Muspratt'schen Fabrik die Chloratlauge bei Weldon-Chlor 35 bis 40°, bei Deacon-Chlor 25 bis 30° C. warm; die letztere erforderte stets längere Zeit zum Absetzen. Erheblich über 40° solle man nach ihm nicht gehen, weil sonst Verlust durch Sauerstoffentwickelung eintritt. Diesen Angaben von Jurisch muß ich aber nicht nur entgegensetzen, daß ich bei meiner eigenen Fabrikation (mit Weldon-Chlor) nach längerer Erfahrung die Temperatur mindestens auf 60 bis 70° gehalten habe, um die Beschickung ohne zu großen Zeitverlust fertig zu machen, sondern daß man mir in der gerade in dieser Beziehung musterhaft geleiteten Fabrik von Péchiney erklärte, man müsse den Prozeß (ebenfalls mit Weldon-Chlor) bei 65 bis 70° führen, und nie unter 50° bleiben, weil sonst der Proceß gar nicht fortschreite, oder aber die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat auf einmal mit explosionsähnlicher Schnelligkeit und starker Temperaturerhöhung ein-

trete. In dem erwähnten Artikel (S. 198) giebt Péchiney an, daß, wenn man auf 50 bis 55° angekommen sei, sich ein Schaum von Sauerstoffblasen zeige, um so weniger, je besser die Operation gehe. Die Beendigungs-Temperatur liegt aber viel höher, nämlich bei 70°, wie wir unten sehen werden.

Wir dürfen sogar weiter gehen. Auf Grund einerseits der weiter unten zu beschreibenden Beobachtungen in Péchiney's Fabrik, wonach man unbedingt bis 70° gehen muß, um das Hypochlorit so gut wie vollständig in Chlorat umzuwandeln, andererseits des von mir und Landolt geführten Beweises (s. u.), daß, abgesehen von der reducirenden Wirkung von Metallen, durch Kochen gar kein Chlorat, vielmehr nur Hypochlorit unter Sauerstoffabgabe zerstört wird, kann man mit Bestimmtheit sagen: wenn Jurisch's Angabe über die in Muspratt's Fabriken bei der Umwandlung in Chlorat eingehaltenen Temperaturen wirklich richtig wäre, so wäre dieses von ihm beschriebene und als richtig hingestellte Verfahren ein höchst irrationelles gewesen, weil bei jener niedrigen Temperatur ganz sicher lange nicht alles Hypochlorit in Chlorat übergegangen sein könnte, und ganz große Verluste beim Eindampfen die Folge gewesen sein müßten. Aber wir werden weiter unten aus der Beschreibung des Magnesiaprocesses von Higgins sehen, daß auch in Muspratt's Fabrik dieselbe Temperatur, wie sonst überall, beobachtet wurde, und demnach die Angaben von Jurisch, trotz ihrer großen Bestimmtheit, durchaus irrthümlich sind.

Jurisch (S. 69 ff.) beschreibt mit äußerster Ausführlichkeit Versuche zur directen Nachweisung der Sauerstoffentwickelung bei der Chloratarbeit, deren Erfolg aber nach seiner eigenen Darstellung ein sehr unsicherer war. Die Sauerstoffbildung bei der Chloratfabrikation ist ja ohnehin notorisch. Daß eine solche Bildung eintritt, aber nur, wenn noch nicht in Chlorat übergegangenes Hypochlorit vorhanden war, kann man mit aller Sicherheit aus dem zunehmenden Gehalte an Chlorid, sowohl im Großen, als auch bei den Versuchen von Lunge und Landolt im Kleinen (s. u.) schließen. Bei Péchiney hat man sogar bemerkt, daß die aus seinem Absorptionsapparate (S. 446) entweichende geringe Menge von Luft reich genug an Sauerstoff ist, um ein glimmendes Zündholz in Flamme zu versetzen.

Die Wärmetönung bei der Bildung von Kaliumhypochlorit in wässeriger Lösung nach der Gleichung $2\,KOH, aq. + Cl_2 = KCl, aq. + KOCl, aq.$ ist $= 24{,}6$ Cal., diejenige bei der Bildung von Kaliumchlorat: $6\,KOH, aq. + 3\,Cl_2, aq. = 5\,KCl, aq. + KClO_3, aq.$ aber $= 97{,}9$ (Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 551). Da man die erste Zahl mit drei multipliciren muß, um sie mit der zweiten zu vergleichen, so bleibt immer noch ein Ueberschuß von $97{,}9 - 73{,}8 = 24{,}1$ Cal. für die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat, wonach man erwarten sollte, daß diese Umwandlung auch ohne Zufuhr von äußerer Energie stattfinden sollte. Direct ist dem nicht so, aber auf dem Umwege durch einen Ueberschuß von Chlor (der im Endproducte immer wieder erscheint) geht allerdings die Umwandlung schon in der Kälte bis zu 70 Proc. (s. u.). Die Reaction $6\,CaO, aq. + 6\,Cl_2 = 6\,CaCl_2, aq. + 6\,O$ entwickelt 118 Cal., also 21 Cal. mehr als die Umwandlung in Calciumchlorat. Man muß gestehen, daß die thermochemischen Verhältnisse in diesem Falle die eintretenden Reactionen

nicht vorhersehen lassen, wofür auch sonst in diesem Werke mehrfache Beispiele gegeben worden sind.

Eine eingehende Untersuchung über die Umwandlung von Calciumhypochlorit in Chlorat ist von Lunge und Landolt vorgenommen worden (Chem. Ind. 1885, S. 343; Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 722). Beim Erhitzen von Chlorkalklösung für sich ist die Umwandlung in Chlorat höchst unvollständig. Nach dreistündigem allmäligen Erwärmen auf 60° ist sie noch kaum nennenswerth und wird erst nach weiterem einstündigen Erwärmen auf 70° deutlich; stärker erst nach zwei Stunden bei 90°; aber selbst nach weiterem zweistündigen Erhitzen zum wirklichen Kochen zeigen die Versuche, daß nicht viel über ein Viertel des Chlors zur Chloratbildung verwendet ist. Sowie die Chloratbildung eintritt, zeigt sich auch schon eine Bildung von überschüssigem Chlorid, was nur unter Sauerstoffentwickelung vor sich gehen konnte, und am Ende überwiegt sogar diese Reaction; während 27 Proc. des ursprünglichen Chlors zur Chloratbildung verwendet worden war ($6\,CaOCl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5\,CaCl_2$), waren 30 Proc. in Chorcalcium unter Sauerstoffverlust übergegangen ($CaOCl_2 = CaCl_2 + O$). Die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat durch Hitze allein ist also ein sehr ungünstig verlaufender Proceß.

Ganz anders stellte sich die Sache beim Erwärmen einer mit freiem Chlor gesättigten Chlorkalklösung. Schon beim Einleiten des Chlors in der Kälte, bei 15°, wurden 70 Proc. zur Chloratbildung verbraucht, dann allerdings auch bei langem Stehen kaum mehr, und auch bis 40° nur unbedeutend mehr. Bei allmäligem weiteren Erwärmen bis zum Siedepunkt wird dann die Umwandlung in Chlorat ganz vollständig, und zwar trat auch nach zweistündigem Kochen kein merklicher Sauerstoffverlust ein, der also durch das überschüssige freie Chlor verhindert wurde. Bei einer weiteren Versuchsreihe begnügte man sich nicht mit der einmaligen Sättigung mit freiem Chlor, sondern leitete während der ganzen Dauer des Processes fortwährend Chlorgas ein, aber die Umwandlung in Chlorat wurde dadurch keineswegs beschleunigt, wie auch erklärlich, da ja die Reaction kein Eintreten einer weiteren Menge von Chlor in den Proceß fordert.

Unser Endschluß mußte lauten: Um die möglichst günstige Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat herbeizuführen, genügt weder Temperaturerhöhung, noch Ueberschuß von Chlor für sich allein; sie müssen beide zusammenwirken. Ein großer Ueberschuß von Chlor bringt keinen Nutzen, eher das Gegentheil. Im Großen braucht man keine künstliche Temperaturerhöhung, sondern nur die durch die Reaction selbst entstehende. Sehr schädlich ist Erhitzung ohne Anwesenheit von überschüssigem Chlor, weil dann viel Sauerstoff entweicht und Chlorid gebildet wird, was durch den Ueberschuß von Chlor verhindert zu werden scheint.

Eine fertige Chloratlösung büßt nach unseren Versuchen auch bei langem Kochen keinen Sauerstoff ein, wenn nicht die Wirkung von Metallen (s. u.) oder anderen reducirenden Körpern hinzukommt; die Zersetzung erstreckt sich sonst nur auf das Hypochlorit. Dies erklärt auch eine von Muspratt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 408) angeführte Beobachtung von Parnell, wonach kalkhaltige Laugen beim Kochen unter Sauerstoffabgabe viel Chlorat verlieren. Es ist nicht der Kalk als solcher, der dies verursacht, sondern der Umstand, daß solche kalk-

haltigen, also unvollständig gesättigten Laugen noch erhebliche Mengen von Hypochlorit enthalten. Da die Laugen daneben auch immer noch Eisenoxyd u. dergl. enthalten, so tritt die Zersetzung des Hypochlorits unter Mitwirkung des Eisenoxyds beim Kochen schnell ein, und die Laugen verlieren dementsprechend schließlich an Chlorattiter.

Eine sehr instructive Tabelle über das Fortschreiten der Umwandlung (mit Weldon-Chlor) giebt Péchiney a. a. O., S. 199. Sie bezieht sich auf Beobachtungen an Mustern aus dem Großbetriebe, die aus dem ersten der Gefäße des S. 446 beschriebenen Apparates *A* stammen, welches, wie wir dort sahen, aus dem Gefäße *C'* eine schon theilweise in Chlorat umgewandelte Lauge empfängt. Die Operation umfaßte etwa 4 cbm; die äußere Lufttemperatur war 12°. Die Ergebnisse sind auf 1000 Aeq. des schließlich in der Lauge enthaltenen Chlors berechnet, und ist daraus der Zustand des Chlors in den verschiedenen Stadien zu ersehen. Die Beobachtungen wurden von 5° zu 5° der Temperaturerhöhung gemacht.

Nummer der Beobachtung	Zeitpunkt nach dem Eintritt der Lauge Minuten	Temperatur	Absorbirtes Chlor insgesammt Aeq.	Chlor als Hypochlorit Aeq.	Chlor als Chlorat Aeq.	Chlor als Chlorid Aeq.	Aeq. Chloridchlor auf 1 Aeq. Chloratchlor
1	—	38°	660,02	315,06	52,52	291,09	5,55
2	10	43	762,50	432,20	50,10	280,02	5,58
3	18	48	852,26	506,76	53,30	292,20	5,54
4	24	53	925,40	578,40	53,30	293,07	5,50
5	28	58	954,50	329,90	97,10	527,05	5,42
6	32	65	985,50	66,90	148,10	770,05	5,20
7	33	70	1000	15,70	157,40	826,07	5,24
8	36	70	1000	11,90	158,10	829,09	5,24
9	40	70	1000	11,90	158,10	829,09	5,24

Bemerkungen. Nr. 1. Dies ist die von dem Gefäße *C'* herüberkommende Lauge, die dort, trotzdem die Temperatur nicht über 40° steigt, schon Chlorat, aber größtentheils doch Hypochlorit enthält.

Nr. 2 und 3. In diesem Stadium, also bis 48°, bildet sich ausschließlich Hypochlorit; in Folge der Zunahme des Flüssigkeitsvolums nimmt sogar der Gehalt an Chlorat anscheinend ab.

Nr. 4. Bei 53° tritt der Sauerstoffschaum ein; das Hypochlorit nimmt immer noch zu; die Chloratbildung ist noch kaum fortgeschritten (S. 449).

Nr. 5 und 6. Schnelles Steigen der Temperatur von 58° auf 65°; schnelle Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat.

Nr. 7. Bei 70° ist die Operation beendigt; das Hypochlorit ist fast ganz verschwunden; die Flüssigkeit hat sich roth gefärbt.

Nr. 8 und 9. Obwohl noch immer Chlor zuströmt, ändert sich weder die Temperatur, noch die Zusammensetzung der Flüssigkeit; das Chlor tritt jetzt unverändert in das zweite Gefäß über.

Klären der Chloratlauge.

Die Absatzkästen *EE* (Fig. 164 u. 165, S. 441) sind am besten aus gußeisernen Platten zusammengesetzt; man kann sie auch aus Holz mit Bleifütterung machen, sie sind aber dann sehr vielen Reparaturen ausgesetzt. Sie stehen um so viel tiefer als die Cylinder *A*, daß eine über sie hinlaufende, weite und tiefe Rinne *a* von jedem der Cylinder *A'*—*A'''* aus durch dessen Bodenhahn gefüllt und durch Kegelventile in jeden der Kästen *EE* entleert werden kann. Man kann also jeden der Cylinder in jeden beliebigen der Kästen entleeren. Wenn man diese nicht zum Schlammwaschen benutzt, so genügen zwei Kästen für die drei Cylinder, da sich der Schlamm sehr rasch, in einer bis zwei Stunden, absetzt und das Klare dann abgezogen und an die Verdampfpfannen abgeliefert werden kann; dann muß noch in jedem Kasten ein Bodenventil vorhanden sein, durch welches man den Schlamm in einen besonderen Waschapparat entfernen kann. Wäscht man aber den Schlamm gleich in den Kästen selbst aus, wie es hier angenommen ist, so muß man deren die doppelte Anzahl haben.

Fig. 171.

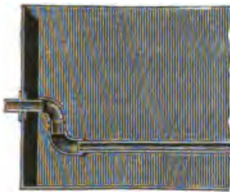


Fig. 172.



Jeder Kasten muß den vollen Inhalt eines Absorptionscylinders fassen; im gegebenen Falle sind sie zu 2,4 m × 3,1 m auf 1,65 m Tiefe angenommen. Zum Ablassen der klaren Flüssigkeit aus den Absatzkästen *E* bedient man sich keines Hahnes oder Hebers, sondern, wie in früher erwähnten Fällen, eines dicht über dem Boden durchgehenden kurzen Rohres, mit welchem durch Ellbogengelenk ein aufrecht stehendes Rohr in Verbindung gesetzt ist, bei dessen Umlegen die Flüssigkeit zu seiner oberen Oeffnung ein- und aus dem unteren Ende austreten kann. Um das Drehrohr in beliebiger Stellung festzuhalten, dient entweder eine Kette oder eine entsprechend gekrümmte leichte Eisenstange mit vielen Löchern zum Einstecken eines Pflockes und Festhalten an einem dazu angebrachten Haken u. dergl. Natürlich muß das Gefäß in diesem Falle weiter als hoch sein. Will man oder muß man die Röhre nicht seitlich, sondern nach hinten niederlegen, so bedient man sich eines Doppelgelenkes, Fig. 171 (Ansicht von oben). Sehr nützlich ist die in Fig. 172 (vgl. auch Fig. 260, Bd. II, S. 601) gezeichnete Vorrichtung einer gelochten Trommel, welche die Mündung des Rohres umgiebt und welche noch mit Leinwand überbunden ist; dadurch kann man die Flüssigkeit viel weiter abziehen, ohne daß Trübes mitläuft. An sämmtlichen Absatzbottichen *EE* hinlaufend, ist eine eiserne Rinne befindlich, in welche die Auslaufsröhren sich ergießen und welche nach dem Sumpfe *I* führt, aus welchem eine Pumpe *H* die klaren Laugen nach dem

höher belegenen Reservoir *K* oder *L* pumpt. Nur selten wird man im Stande sein, die Absorptionscylinder so hoch anzulegen, daß nicht nur von ihnen Fall nach den Absitzgefäßen, sondern von diesen nach den Pfannen und von diesen wieder nach den Krystallisirgefäßen existirt; alsdann erspart man das Pumpen der starken Laugen, keinesfalls aber dasjenige der Waschwässer, welche ja in die Absorptionscylinder zurückgehen müssen. Man muß übrigens auch schon den Sumpf *I* in zwei Abtheilungen *I'* und *I''* anlegen und die starken Laugen stets von den Waschwässern getrennt behandeln, weil nur erstere in die Abdampfpfannen kommen, und auch ihr Volum genau bekannt sein muß.

Vor und nach dem Ablaufen der starken Laugen aus *E* notirt man den Flüssigkeitsstand und erfährt dadurch das Volum der in die Verdampfpfannen gelangenden Lauge, was wegen der Berechnung des Chlorkaliumzusatzes durchaus nöthig ist. Nach dem Ablaufen der starken Laugen läßt man also entweder den Schlamm zur weiteren Behandlung ab oder, wie es hier angenommen ist, man wäscht ihn gleich in *E* selbst mit Wasser aus, so lange sich noch mit dem Aräometer ein Salzgehalt wahrnehmen läßt, und pumpt die nach *I''* abgelassenen Laugen in das Reservoir *L*, von welchem sie nach Bedarf statt eines Theiles des frischen Wassers für die Beschickung der Cylinder *A* angewendet werden. Der ausgewaschene Schlamm wird durch ein Bodenventil oder durch Ausschaufeln entfernt; er besteht aus Kieselsäure, Thon, Calciumcarbonat und etwas unangegriffenem Kalkhydrat und hat bis jetzt keine irgend erhebliche Verwendung gefunden. Man könnte sein Auswaschen jedenfalls durch Anwendung von Filterpressen sehr vereinfachen, was auch auf die später auftretenden schlammförmigen Rückstände in den Verdampfpfannen für Rohsalz und den Auflösegefäßen für Reinsalz Anwendung findet.

Nicht vollständig mit Chlor gesättigte, also noch überschüssigen Kalk enthaltende Rohlauge, klärt sich sehr schlecht.

Statt die Chloratlauge vor dem Einlaufen in die Verdampfpfannen in den Absatzgefäßen selbst zu messen, kann man dies natürlich auch in besonderen, zwischen den Klärgefäßen und den Pfannen eingeschalteten Meßgefäßen thun, und muß dies sogar thun, wenn die Gestalt der Klärgefäße das Messen darin nicht thunlich erscheinen läßt. Dies bleibt aber immer sehr unbequem, da man dann bedeutend mehr Fall für die Flüssigkeit haben muß.

3. Verdampfen der Chloratlauge und Umsetzen mit Chlorkalium.

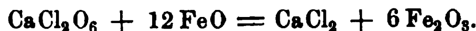
Die klare Lösung von Calciumchlorat und Chlorcalcium wird nun in die Abdampfpfannen eingelassen. Früher machte man diese aus Blei, und hatte natürlich mit den unausbleiblichen ewigen Reparaturen zu kämpfen. Jetzt ist man dahin gelangt, auch hier, wie überall in der Fabrikation des Rohchlorates, das Blei durch Gußeisen oder selbst Schmiedeisen zu ersetzen, und zwar ohne allen Nachtheil für die Qualität des Chlorats, welches ja doch immer umkrystallisirt werden muß. Man kann bei der Wahl der Pfannen nur zwischen Gußeisen und Schmiedeisen schwanken; anfangs wendete ich ersteres an, was nicht allein bei so großen Gußstücken sehr theuer ist, sondern doch auch keine große Dauer hat.

Durch längere Erfahrung überzeugte ich mich dann, daß schmiedeiserne Pfannen nicht nur billiger in Anlage und Betrieb sind, sondern auch ebensowenig leiden, als gußeiserne. Die geringe Menge von freiem Chlor, welche in den Laugen anfangs noch zugegen ist, geht sehr bald fort und schadet dem Eisen fast gar nichts. Sie wird übrigens von Schaffner dadurch völlig beseitigt, daß er die aus den Cylindern abgelassene Flüssigkeit gleich mit ein wenig Sodarückstand versetzt; dadurch wird sie sofort völlig geruchlos und greift nachher auch die Pfannen ꝛc. nicht mehr an, während sonst Schaffner in diesen (welche bei ihm aus Blei sind) viel Bleisuperoxyd fand. Auch die Pumpe wird dadurch sehr geschont werden, und ist dies in der That eine wichtige Verbesserung.

Als Form der Pfannen ist diejenige der „Bootpfannen“ zu empfehlen, welche sich auch in der Soda-Industrie so allgemein bewährt und eingeführt hat. Es kann mit Bezug darauf auf Bd. II, S. 555 bis 558 verwiesen werden, da alles dort Gesagte über Construction und Einmauerung der Bootpfannen hier Anwendung findet. Man muß diese Pfannen mit einer Lage starker Bohlen bedecken und darin ein Abzugsrohr von etwa 30 bis 45 cm Weite nach dem die Pfannen bedienenden Schornstein anbringen, um den Chlorgeruch beim Anfange der Abdampfung zu beseitigen; bei Anwendung des Schaffner'schen Verfahrens mit Zusatz von Sodarückstand (s. o.) ist dies jedoch ganz unnöthig. Zwei Pfannen von 2,4 m Breite, 6,2 m Länge und 0,9 m Tiefe in der Mitte genügen für die hier angenommene Production. Ihre Flamme geht noch unter den kleinen Pfannen *QQ* (Fig. 164 u. 165, S. 441) weg, ehe sie in den Schornstein zieht; die letzteren sind höher aufgestellt und dienen dazu, um die Krusten und den Schlamm aus den Pfannen *PP* und die Auflösungsrückstände und Waschwässer vom Raffiniren aufzulösen und das Klare in die Pfannen *PP* abzugeben; da dieses schon Kaliumchlorat, nicht, wie die Rückstände aus *EE*, Calciumchlorat ist, so muß es unmittelbar zum Abdampfen gehen. Die Pfannen *PP* werden durch ganz eben solche Drehröhren, wie die Kästen *EE*, abgelassen (S. 453).

Zusatz des Chlorkaliums. Es ist schon oben bemerkt worden, daß man das Volum der aus jedem Absitzkasten *E* in die Pfanne gelangenden klaren Laugen bestimmt. Zu gleicher Zeit nimmt man auch eine Probe davon, untersucht diese im Laboratorium auf ihren Gehalt an Chlorat und bestimmt dem entsprechend den nöthigen Zusatz von Chlorkalium. Man sollte meinen, daß bei gleich bleibender Menge des in den Absorptionscylindern $A'A'''$ beschickten Kalkhydrats oder mindestens bei gleichem specifischen Gewicht der Laugen in *EE* auch stets die gleiche Menge von Chlorkalium zur Umsetzung erfordert würde. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, und da das Chlorkalium unter den hier in Frage kommenden Rohmaterialien das theuerste ist, so setzt man nicht erheblich mehr zu, als man braucht; ganz sicher darf man aber auch nicht weniger als nöthig zusetzen, da alles nicht in Kaliumchlorat umgesetzte Calciumchlorat seiner leichten Löslichkeit wegen in den Mutterlaugen bleibt. Für die Bestimmung der Chlorsäure giebt es viele Methoden; die leichteste und schnellste aber ist wohl folgende. Man stellt sich eine Lösung von ungefähr 100 g reinem Eisenvitriol und 100 g englischer Schwefelsäure in 1 Liter

Wasser dar und ermittelt deren Titer täglich durch Halbnormalchamäleon, d. h. ein solches, welches im Liter 15,82 g reines krystallisirtes Kaliumpermanganat enthält, und für jeden Cubikcentimeter 0,004 g Sauerstoff abgiebt. Es sollen also z. B. je 25 ccm Eisenlösung 20,5 ccm Chamäleonlösung brauchen. Eine Titerstellung, welche nur drei bis fünf Minuten kostet, reicht für mindestens einen Tag aus. Dann pipettirt man ein bestimmtes Volum der Chloratlösung in einen Kochkolben, kocht zur Austreibung des freien Chlors, kühlt ab, setzt eine genügende Menge der Eisenlösung und einen Ueberschuß von Schwefelsäure zu, verschließt den Kolben mit einem Kautschukpfropf und einem Bunsen'schen Kautschukventile oder mit einem durch den Kork gehenden zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre, dessen äußerer längerer Schenkel in ein Bechergläschen mit destillirtem Wasser taucht, und erwärmt nun, schließlich bis zum Kochen, welches nur zwei bis drei Minuten anzuhalten braucht. Es ist dann alles Chlorat in Chlorid resp. Sulfat verwandelt, und hat dabei eine entsprechende Quantität Ferrosulfat in Ferrisulfat umgewandelt:



$$CaCl_2O_6 + 12\,FeO = CaCl_2 + 6\,Fe_2O_3.$$

Es wird also sämmtlicher Sauerstoff des Calcium- (oder des Kalium-) chlorats zur Oxydation des Eisens verwendet.

Nach dem Erkalten, wobei das Schließen des Kautschukventils oder das Zurücksteigen des Wassers in dem Bechergläschen eine Oxydation des noch vorhandenen Ferrosulfats durch den Luftsauerstoff verhütet, titrirt man mit Chamäleon zurück und erfährt so die Menge des verbrauchten Ferrosulfats, und damit diejenige des Chlorats. Das dem Chlorat entsprechende Chamäleon (also das zur Titerstellung der Eisenlösung verbrauchte, minus dem beim Rücktitriren verbrauchten) giebt ohne Weiteres durch einen einfachen Factor das Chlorat und durch einen anderen das Chlorkalium. Da Halbnormalchamäleon (also eine Lösung von 15,82 g $KMnO_4$ in einem Liter Wasser) für jedes Cubikcentimeter 0,004 g Sauerstoff, 122,6 $KClO_3$ aber 48 O abgiebt, so muß jenes per Cubikcentimeter auch $\frac{122,6}{12} = 0,01021\ KClO_3$ oder 0,00621 KCl entsprechen. Gesetzt, das anzuwendende käufliche Chlorkalium enthalte 95 Proc. KCl, so wird der letzte Factor zu $\frac{0,00621 \times 100}{95} = 0,006537$. Also wenn man 2 ccm der Chloratlauge angewendet und dafür Eisen äquivalent mit 15,5 ccm Chamäleon verbraucht hat, so wird jedes Liter Lauge $15,5 \times 500 \times 0,01021$ g Kaliumchlorat entsprechen und wird man auf jedes Liter der Lauge $15,5 \times 500 \times 0,006537$ g 95 proc. Chlorkalium zusetzen müssen. Will man die Rechnung noch mehr vereinfachen, so setzt man in den Factor ein- für allemal die Anzahl der Liter per Centimeter Ablesungshöhe ein. Wenn z. B. die Absatzkästen $3\,m \times 2\,m$ weit wären, so würde jeder Cubikcentimeter ihrer Höhe = 60 Liter Flüssigkeit sein; nimmt man also für jede Probe 2 ccm Flüssigkeit, so würde dann der constante Factor für 95 proc. Chlorkalium bei Verbrauch von x Cubikcentimetern Chamäleon werden: $x \times 500 \times 60 \times 0,006537 = 196,11\,x$. Für jedes Cubikcentimeter Chamäleon, das auf 2 ccm Chloratlauge verbraucht wurde, müßten

also auf jedes Cubikcentimeter Höhe der Absatzkästen 196,11 g 95 proc. Chlorkalium angewendet werden.

Diese Berechnung giebt zugleich bei einer Inventarisirung einen Anhalt dafür, wie viel Verlust man in den Operationen des Krystallisirens, Raffinirens ꝛc. erlitten hat, und ermöglicht ein Nachspüren und oft eine Abhülfe der Verlustquellen.

Man begnügt sich übrigens nicht mit der theoretisch ermittelten Menge des Chlorkaliums, sondern setzt immer einen kleinen Ueberschuß zu, um etwaige Ablesungsfehler im Niveau und dergleichen zu compensiren; ein Zusatz von 3 Proc. über die berechnete Menge dürfte in den meisten Fällen ausreichen. Es ist entschieden anzurathen, das reinste, chlornatriumfreieste Chlorkalium anzuwenden, trotz seines verhältnißmäßig etwas höheren Preises; denn so gut wie sämmtliches Chlornatrium mischt sich dem Kaliumchlorat bei, erschwert eine völlige Befreiung von Chloriden bei der Raffinirung und verursacht Verluste durch Vermehrung der Mutterlaugen. Auf 10 Thle. Kaliumchlorat (wirklich erhalten) wird man $8^1/_2$ bis 9 Thle. gutes Chlorkalium brauchen (vergl. Schluß des Abschnittes).

Nach Jurisch setzte man bei Muspratt, nachdem man begonnen hatte, die Mutterlaugen auf Chlor zu verwerthen, anfangs eher etwas weniger als die theoretische Menge von Chlorkalium zu, um nichts davon zu verlieren, kam aber später davon zurück, augenscheinlich, weil das Ausbringen an Kaliumchlorat bedeutend sank. Näheres s. u.

Früher wurde das Chlorkalium zuweilen schon in den Absorptionscylindern zugesetzt, jetzt aber wohl immer erst in den Verdampfspfannen; im ersteren Falle muß man auf die genaue Berechnung des Chlorkaliums für das Chlorat natürlich Verzicht leisten. Die vielleicht hier und da vorhandene Meinung, als ob das Kaliumchlorat weniger leicht als das Calciumchlorat zur Zersetzung neige, welche jenes Verfahren veranlassen mag, entbehrt jeder thatsächlichen Begründung.

Man setzt das für eine Füllung erforderliche Chlorkalium der Beschickung in den Pfannen sofort nach dem Einfüllen der ersten Portion, oder noch besser, wenn diese ins Sieden gerathen ist, zu und dampft unter öfterem oder continuirlichem Nachfüllen in vollem Kochen bis zu dem richtigen Concentrationsgrade ein. Hier besteht nun aber ein Unterschied in der Behandlung in verschiedenen Fabriken. In den einen (auch die des Verfassers gehörte dazu) dampft man sofort bis $39^1/_2{}^0$ B. = 1,350 Vol.-Gewicht (heiß gemessen) ein und läßt krystallisiren; die Mutterlaugen enthalten dann nur noch so wenig Chlorat, daß sie darauf nicht mehr verarbeitet werden können. Andere Fabriken dampfen nur bis $30^1/_2{}^0$ bis 33^0 B. = 1,250 bis 1,275 Vol.-Gewicht ein, lassen krystallisiren und verdampfen die Mutterlauge noch einmal auf 40^0 B. = 1,355 Vol.-Gewicht. Bei dem letzteren Verfahren soll man ein wenig mehr Chlorat gewinnen; es ist aber sehr fraglich, ob die erheblich vermehrte Arbeit, der Kohlenverbrauch und der mechanische Verlust bei Verdoppelung der Anlage dies nicht mehr als aufwiegen. Auch wird das zweite Salz sehr unrein und muß zweimal krystallisirt werden, während bei dem ersteren Verfahren (dessen Beschreibung im Ferneren zu Grunde gelegt wird) nur ein Umkrystallisiren sämmtlichen Salzes erforderlich ist.

Nach Jurisch (S. 37) dampfte man bei Muspratt die erste Lauge im Sommer auf 1,31 bis 1,34, im Winter auf 1,29 bis 1,32 (mäßig warm gemessen) ein. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation wurde dann im Sommer auf 1,39 bis 1,425, im Winter auf 1,36 bis 1,39 (mäßig warm gemessen) eingedampft; die Mutterlaugenkrystalle wurden aufgelöst, bis zu 1,20 specif. Gew. eingedampft und gaben Krystalle von der Qualität der ersten Rohkrystalle. Centrifugirte Rohkrystalle enthielten (S. 97) 84 bis 88 Proc. $KClO_3$ und 2 Proc. $CaCl_2$, außerdem Wasser und Schlamm.

Nach Berechnungen von Jurisch (S. 90) würde beim Eindampfen der Chloratlaugen ein außerordentlich großer Verlust durch Zersetzung von Chlorat entstehen; in dem von ihm detaillirten Falle soll das Verhältniß von Chlorid- zu Chloratchlor in der Rohlauge 6,0 : 1, in der eingedampften aber 13,44 : 1 gewesen sein, woraus sich ein Verlust von 44,7 Proc. an Chlorat ergiebt, den er selbst als ungewöhnlich hoch bezeichnet, da man sonst nur auf einen Gesammtverlust von 30 Proc. (also einschließlich der Mutterlaugen) zu rechnen hat. Seine Ansicht, daß dieser enorme Verlust durch die Thatsache zu erklären sei, daß man in jenem Falle sofort in einer Operation auf 1,37 specif. Gew. eindampfte, statt die Eindampfung auf zwei Stadien zu vertheilen, wird kaum richtig sein, da die anderen Fabriken, welche in einer Operation eindampfen, so ungeheure Verluste nie bemerkt haben. Jurisch selbst glaubt als Durchschnitt einen Eindampfungsverlust von 10 bis 20 Proc. annehmen zu sollen. Dieser Verlust rührt, soweit es sich nicht um Hypochlorit handelt (S. 450 ff.), von der Wirkung des Chlorats auf das Metall der Verdampfpfannen her.

Nach Versuchen, die ich in meinem Laboratorium habe anstellen lassen (Chem. Ind. 1885, S. 4), greifen concentrirte Laugen von Kaliumchlorat, und noch mehr die beim Proceß entstehenden gemischten Laugen sowohl Blei, als Gußeisen und Schmiedeisen an. Berechnet auf das Gewicht des aufgelösten Metalls, ist der Angriff am schwächsten auf das Gußeisen, wenig stärker auf Schmiedeisen, weitaus stärker auf Blei. Berechnet auf das Gewicht des zerstörten Kaliumchlorats, ist der Unterschied im Falle der gemischten Laugen nicht sehr groß, allerdings eher zu Gunsten des Bleis, bei dem aber der fünf- bis sechsfach größere Metallverlust, und die Mehrkosten für Heizung und Reparaturen die Waagschale durchaus auf die andere Seite lenken.

Beim Kochen wässeriger Lösungen von chlorsaurem Kali oder Kalk in Porcellan- oder Glasgefäßen wird das Chlorat nach meinen Versuchen durchaus nicht zersetzt (Polyt. Journ. 238, 74). Leider sind Gefäße aus solchem Material, auch aus Steinzeug u. dergl., hier im Großen kaum anwendbar. Eher denkbar wären die neuerdings äußerst widerstandsfähig gegen chemische und andere Einflüsse hergestellten emaillirten Eisengefäße (z. B. von Gebr. Bolze in Mannheim).

In der Péchiney'schen Fabrik wird, gerade wie ich es gethan hatte, die Lauge gleich auf einmal bis 39° B. = 1,37 (heiß gemessen) verdampft und dann pro Cubikmeter dieser concentrirten Lauge etwa 130 kg Rohsalz (mit 95 Proc. $KClO_3$, 0,55 $CaCl_2$ und 4,45 H_2O) gewonnen. Man hat auch dort nichts von den größeren Verlusten gegenüber der zweimaligen Eindampfung bemerkt, die

Jurisch behauptet. Man hat dort beobachtet, daß der (mit entsprechendem Chloratverluste verbundene) Angriff der, dort übrigens sogar aus Schmiedeeisen bestehenden, Verdampfpfannen viel stärker ist, wenn man magnesiahaltigen Kalkstein verwendet hatte, wobei sich natürlich das bei der betreffenden Concentration schon unbeständige Chlormagnesium bildet. Der Verlust aus dieser Quelle wird also durch Anwendung von reinem Kalkstein erheblich verringert werden können.

Beim Ablaufen der Pfannen hält man mit großem Vortheil wieder durch das Aufsetzen einer Filtrirtrommel (Fig. 172) den Schlamm zurück, welcher nach jeder Operation aus der Pfanne herausgeschafft werden sollte, um nicht anzubrennen und zu baldigem Verschleiß Veranlassung zu geben. Der Schlamm wird in den kleinen Nachpfannen *Q* (Fig. 164 u. 165, S. 441) ausgewaschen und die Lösung in *M* immer wieder mit eingedampft. Das Ablaufrohr der Pfannen *M* mündet in eine offene Rinne, aus welcher durch Zweigrinnen sämmtliche Krystallisirgefäße *ii* gefüllt werden können.

4. Krystallisation des Rohsalzes.

Von Krystallisirgefäßen müssen so viele vorhanden sein, daß die Lauge im Winter neun bis zehn Tage, im Sommer mindestens 14 Tage darin liegen bleiben kann. Man hat früher die Krystallisirgefäße auch für Rohsalz meistens aus ausgebleieten Holzkästen gemacht; neuerdings ist es gewöhnlicher geworden, dazu Gußeisen zu nehmen, welches bei einiger Umsicht das Salz nicht viel mehr verunreinigt, und durch seine bessere Wärmeleitung und namentlich durch das völlige Fehlen von Lecken und Reparaturbedürftigkeit den ausgebleieten Gefäßen weit voran steht. Man nimmt hierzu ganz ähnliche Gefäße, wie zum Krystallisiren der Soda, also z. B. große flache Schalen, oder auch oblonge Gefäße mit abgerundeten Ecken (Bd. II, S. 262). Wünschenswerth ist es, daß diese etwas über dem Boden aufgestellt und mit einem Zapfen im Boden zum Auslassen der Mutterlauge versehen seien. Der Raum zwischen ihnen muß am Boden Abfallrinnen enthalten, welche die Mutterlaugen aufnehmen, und zur Ablagerung des stets mitgerissenen Rohsalzes durch mehrere im Boden versenkte Sümpfe oder Schlammfänge *PP* (Fig. 164 und 166, S. 441) leiten. Je größer diese sind, je längere Zeit also die Mutterlauge in ihnen verweilt, um so mehr kann das fein krystallisirte Chlorat sich noch darin ablagern; und auch die fortgesetzte Abkühlung wirkt noch günstig in dieser Beziehung. Das sich in den Schlammfängen ansammelnde Salz ist übrigens meist zu unrein, als daß es direct raffinirt werden könnte; es wird am einfachsten in die Pfannen *MM* wieder zurückgegeben, oder aber für sich noch vorläufig umkrystallisirt.

Wenn die Zeit um ist, so lüftet man den Zapfen im Boden des Krystallisirgefäßes, anfangs aber nur ganz wenig, damit so wenig Salz als möglich mit der Mutterlauge weggeht, obwohl dieses in den Schlammfängen doch wieder erhalten wird; man kann übrigens das meiste durch einen unter dem Zapfenloche aufgehängten Leinwandbeutel auffammeln. Wenn kein Zapfenloch vorhanden ist, so setzt man einen Bleiheber ein, dessen äußerer Schenkel nicht direct in die Abflußrinne, sondern in einen Eimer mündet, in welchem sich ebenfalls ziemlich viel Salz

absetzt. Wenn die meiste Mutterlauge abgelaufen ist, so häuft man das Salz, welches sich leicht von den Wänden abtrennt, um das Zapfenloch zusammen, läßt es noch möglichst abtropfen und bringt es dann in die Abtropfkästen *OO* (Fig. 164 u. 165, S. 441), die aus Holz mit einem durchlöcherten Doppelboden angefertigt sind; der Raum unter diesem ist mit Blei ausgelegt. Was hier freiwillig abläuft, geht mit zu den früheren Mutterlaugen, da es ja mit diesen in seiner Beschaffenheit identisch ist; nachher aber wäscht man noch durch Aufspritzen von Wasser mit einer Gießkanne die anhängende Mutterlauge und Schlamm ab, und da sich dabei doch schon etwas Kaliumchlorat löst, so läßt man diese Waschwässer in einen besonderen Sumpf abfließen und pumpt sie in die Pfannen zurück. Sehr nützlich ist für diese Arbeit eine kleine (mit der Hand oder durch Maschinenkraft drehbare) Centrifuge, in welcher das Abtropfen und Auswaschen viel schneller und vollkommener geschieht. Das Auswaschen wird durch die grob nadelförmige oder spießige Gestalt der Rohkrystalle sehr erleichtert. Wenn man unter diesen große, wasserhelle Säulen von Chlorcalciumhydrat findet, so ist man im Abdampfen zu weit gegangen; dies kommt namentlich im Winter leicht vor, und man muß dann auf $^1/_2{}^0$ B. weniger concentriren. Das Auswaschen wird nicht gar zu weit fortgesetzt, da man sonst leicht an Chlorat verliert und jedenfalls sehr verdünnte Waschwässer bekommt; wäscht man aber zu wenig aus, so wird man um so öfter die Laugen beim Umkrystallisiren wechseln müssen.

Die Mutterlaugen sollten regelmäßig analysirt werden, ehe man sie ganz fortlaufen läßt, und zwar auf ihren Gehalt an Chlorat und an Kalium. Von dem ersteren (als $KClO_3$ berechnet) sind meist bis 25 g (nach Jurisch 25 bis 35 g) pro Liter der Laugen vorhanden; das günstigste mir vorgekommene Ergebniß war 17,5 g. Bei schlechter Arbeit findet man aber auch 35 g im Liter und noch mehr, was schon einen bedeutenden Verlust darstellt. Wenn zu viel Chlorat darin ist, so kann der Grund davon der sein, daß man nicht weit genug eingedampft hatte, oder daß man die Abkühlung nicht lange genug hatte andauern lassen. Es kann aber auch daran liegen, daß nicht genug Chlorkalium zugesetzt worden war, und deshalb noch Calciumchlorat vorhanden ist; dies wird eben durch die Kaliumbestimmung (mit Platinchlorid) ermittelt, welche mindestens 10 g Chlorkalium per Liter mehr ergeben soll, als die anwesende Chlorsäure erfordert. Uebrigens kommt es auch vor, daß die Arbeiter das Chlorkalium beim Eintragen in die Pfannen nicht ordentlich einrühren, so daß dann ein Theil desselben ungelöst am Boden bleiben und später in der Lauge fehlen kann.

In Südfrankreich (bei Péchiney) darf man die Mutterlaugen im Sommer nicht weglaufen lassen, weil damit zu viel Chlorat verloren ginge; man bewahrt sie also in großen Behältern bis zum Winter auf, wobei noch 8 g pro Liter herauskrystallisiren. Auch dann bleibt noch 25 bis 30 g Kaliumchlorat im Liter darin, nebst 525 bis 550 g Chlorcalcium.

Wylde, Hammill und Auer (Engl. Pat. Nr. 15097, 1888) gehen noch weiter in dieser Richtung. Sie setzen die Mutterlaugen (vom specif. Gew. 1,36 bei dem Kalkverfahren oder 1,255 bei dem Magnesiumverfahren) einer Abkühlung auf — 18° während einer Woche aus, wobei eine große Menge Kaliumchlorat auskrystallisirt. Durch weitere Abkühlung kann man auch das $CaCl_2$ oder

$MgCl_2$ mit 6 aq. herauskrystallisiren. Dieses Verfahren wird von Hammill (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 168) genauer beschrieben. Man darf die Lösungen nicht concentrirter als oben angegeben zur Abkühlung bringen, weil sonst gleich das Chlorid mit auskrystallisirt. Die dabei ausgeschiedenen Rohkrystalle sind viel feinkörniger als das gewöhnliche Rohchlorat, aber nicht unreiner (2,4 Proc. KCl und 0,9 Proc. $CaCl_2$) und daher ganz ebenso leicht durch einmaliges Umkrystallisiren zu raffiniren. Bei Abkühlung auf — 12° C. bleibt nur 13,5 g $KClO_3$ in der Lauge, was einen Verlust von 12,9 Proc. bedeutet, während bei der gewöhnlichen Fabrikation mindestens 25 g = 24 Proc. Verlust zu rechnen ist. Bei stärkerer Abkühlung kann man den Verlust noch mehr verringern und etwa $^1/_7$ Mehrproduction erreichen. Die Kosten dieser Mehrproduction, bei einer wöchentlichen Erzeugung von 10 Tonnen also = 1,45 Tonnen, berechnet Hammill auf 85 Mk., was freilich äußerst wenig wäre!

Nach weiteren von befreundeter Seite erhaltenen Nachrichten über diesen Proceß bleiben in einer Lauge von 1,352, die noch 28,5 g $KClO_3$ enthält, bei $3^1/_2$tägiger Abkühlung auf — 21° C. nur noch 9,5 g, und werden also 19 g pro Liter wiedergewonnen. Bei genauer Calculation aller Kosten, einschließlich Zinsen und Amortisation des nöthigen Anlagecapitals von 1200 Pfd. Sterl., des Ammoniakverlustes bei der Eismaschine, des Extraverbrauchs von Fässern, der Verschiffungsspesen &c. kosten die auf eine Wochenproduction von 10 Tonnen gewonnenen 1,7 Tonnen nicht ganz 11 Pfd. Sterl., und lassen einen Gewinn von 60 Pfd. Sterl., also 6 Pfd. Sterl. pro Tonne des gesammten Erzeugnisses.

Kynaston (Engl. Pat. Nr. 14344, 1886) will aus diesen Mutterlaugen einen großen Theil des Chlorcalciums durch Zusatz von Kalk als Oxychlorid entfernen, und aus den davon getrennten Laugen durch Concentration und Abkühlung mehr Kaliumchlorat auskrystallisiren lassen. (Diese Behandlung war von Péchiney schon früher, Nr. 422 und 423, 1881, patentirt worden, wurde aber von ihm factisch nur für chlorsaures Natron angewendet.)

Um das in den Chlorat-Mutterlaugen enthaltene Chlor doch noch nutzbar zu machen, hatte man schon längst versucht, sie mit Salzsäure zu kochen (wie auch in der 1. Aufl., II. Bd., S. 896, angeführt ist), war aber immer wieder davon abgegangen, weil es die Kosten und Umstände nicht lohnte, und dabei zu oft explosionsartiges Entwickeln von Chlor eintrat, mit einer derartigen Gefahr für alle in der Nähe Befindlichen, daß solche Erfahrungen sehr abschreckend wirken mußten. Nach Jurisch (S. 42) war man 1878 von neuem zu diesem Verfahren übergegangen, und benutzte dazu Weldon-Chlorentwickler, die man zu $^1/_{10}$ bis $^1/_7$ mit Salzsäure von 1,13 bis 1,14 specif. Gew. füllte, worauf man die Mutterlauge langsam einfließen ließ, wobei man sofort auch directen Dampf zuströmen ließ. Wenn man dies unterließ und den Dampf erst später zuließ, so traten die oben erwähnten explosionsartigen Gasentwickelungen ein. Sobald der Entwickler zu $^5/_6$ oder $^7/_8$ voll war, sperrte man die Mutterlauge ab und beendigte das Abtreiben des Chlors durch Dampf. Die Laugen, die bis zuletzt sauer bleiben mußten, ließ man dann weglaufen. Eine Operation dauerte 24 bis 30 Stunden [muß also viel Dampf erfordert haben!]. Man gab in diesem Falle zu der Calciumchloratlauge beim Abdampfen ein wenig unter der theoreti-

schen Menge von Chlorkalium, um von diesem möglichst wenig zu verlieren, so daß in den Mutterlaugen ein kleiner Ueberschuß von unzersetztem Calciumchlorat vorhanden war. [Später kam man hiervon wieder zurück; vgl. S. 457.] Man konnte, nach S. 122, annähernd 1 Thl. Kaliumchlorat mit Mutterlaugengas auf 5 Thle. mit Weldon-Gas machen.

Die von Jurisch nur auf stürmische Chlorentwickelung zurückgeführten Explosionen bei dieser Arbeit rühren vermuthlich von Unterchlorigsäureanhydrid her, das sich durch Phosphorescenz anzeigt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 250).

5. Umkrystallisiren (Raffiniren) des Rohsalzes.

Das rohe Kaliumchlorat ist überhaupt nicht Handelswaare; seine Farbe (manchmal fast weiß, aber oft braun oder röthlich), Krystallform und chemischen Verunreinigungen bedingen eine Reinigung durch Auflösen, Absitzen und Umkrystallisiren, meist noch gefolgt von einem Decken der Krystalle. Man bedient sich hierbei zweier Methoden. Nach der einen geht der Auflösungs- und Krystallisationsproceß continuirlich, nach der anderen absatzweise vor sich.

Die erste, continuirliche, Methode wird in folgender Weise ausgeführt. Ein mit Blei ausgefütterter Holzkasten, Fig. 173, 12 m lang, 2,3 m breit und

Fig. 173.

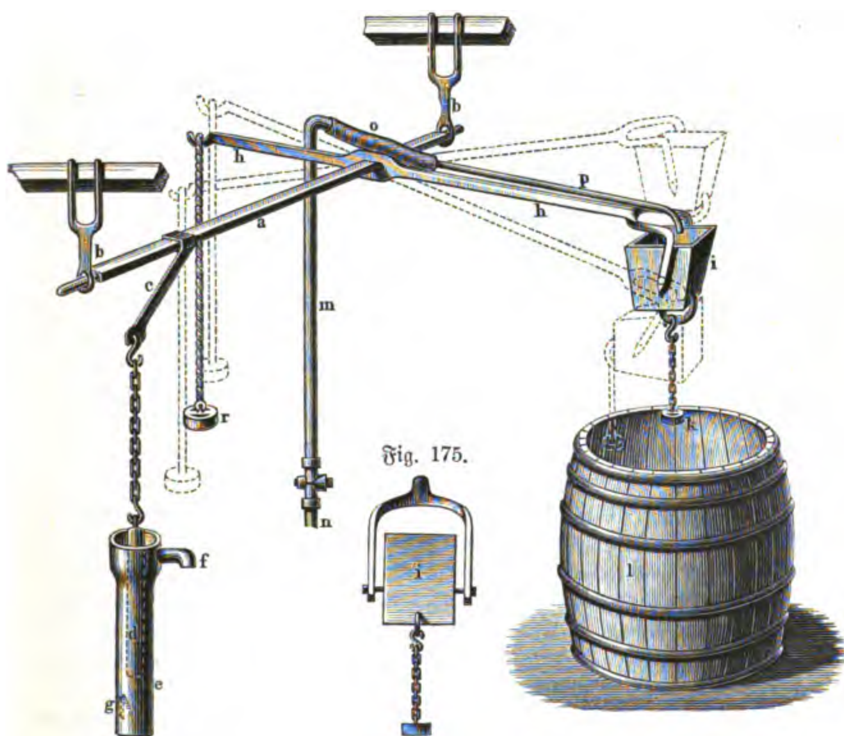


0,45 m tief, ist in drei Abtheilungen *A*, *B* und *C* durch Scheidewände getheilt. *A* (1,2 × 1,7 m) dient zum Auflösen, *B* (1,2 × 0,6 m) zum Filtriren, die bei weitem größte Abtheilung *C* zum Krystallisiren. In *A* befindet sich ein bleiernes Dampfrohr *a*, welches sich in einigen Windungen herumlegt und dann seitlich herausgeht, so daß das Condensationswasser abgeführt wird; in diese Abtheilung wird das Rohsalz eingebracht, am besten auf einem Siebe oder in einem Sacke, und durch die Erwärmung mittelst des (indirecten) Dampfes in der von *C* durch den Heber *d* herüberkommenden Mutterlauge aufgelöst. Am Boden von *A* wird sich also eine heiß gesättigte Lösung ansammeln, welche durch die kleine Pumpe *b* continuirlich über das mit recht dichtem Drell ausgelegte Sieb *c* in die Abtheilung *B* gepumpt wird. Da sich das Pumpen hier durchaus nicht vermeiden läßt, auch die Anwendung von Dampfkraft für eine so minimale Leistung nicht angezeigt und ihre Verrichtung durch Knabenarbeit unzuverlässig und kostspielig ist, so bedient man sich der in den Figuren 174 und 175 besonders gezeichneten, durch Wasserkraft bedienten Vorrichtung (vom Verf. im Polyt. Journ. **201**, 512 beschrieben).

An den Dachbalken oder der Zimmerdecke sind zwei Trageisen *b* mit ringförmigen Oesen angebracht, in welchen ein Eisenstab *a* von etwa 12 mm Durch-

messer drehbar aufgehängt ist. Der Stab *a* ist am besten ein Stück Quadrateisen oder auch Flacheisen, weil dann die gleich zu erwähnenden Arme besser einander gegenüber angebracht werden können, ohne auf *a* zu gleiten. An einer Seite von *a* ist der Arm *c*, ebenfalls ein schwacher Eisenstab, befestigt, welcher an einer Seite vermittelst einer Kette den Eintauchkörper *d* aufgehängt trägt. Dieser besteht aus Holz, ist mit Blei überzogen und spielt frei (ohne Liderung) in dem kleinen Pumpcylinder *e*, welcher unten geschlossen ist, aber eine Ausflußröhre *f* und nahe über dem Boden ein Einlaßventil *g* besitzt. Das letztere braucht nicht sehr dicht zu schließen; es genügt, ein rundes Stück Kautschukplatte, etwas größer als die

Fig. 174.



Oeffnung in der Wand von *e*, mittelst eines Nagels dicht über der letzteren aufzuhängen, und allenfalls mit einem Stückchen Blei auf der Rückseite zu versteifen. Nächstdem ist der Eisenstab *h* zu betrachten, welcher in derselben Horizontalebene wie *c* angebracht ist, aber Arme nach beiden Seiten von *a* hin aussendet. An der *c* gegenüberliegenden Seite trägt er in einer nach unten gekrümmten Gabel den Kippeimer *i*, welcher in Fig. 175 in Vorderansicht abgebildet ist. Seine Drehzapfen sind oberhalb seines Schwerpunktes angebracht, so daß er im leeren Zustande mit Hülfe des kleines Gewichtes *k* senkrecht herabhängt. Wenn sich jedoch *i* mit Wasser so weit füllt, daß der Schwerpunkt über den Drehzapfen zu

liegen kommt, so wird sein Gleichgewicht labil, der Eimer kippt um und entleert seinen Inhalt, richtet sich aber sofort mit Hülfe des Gewichtes *k* wieder auf. — Zur Wasserfüllung dient das Rohr *m*, mit Regulirhahn *n*, verbunden durch ein biegsames Rohr *o* mit dem steifen Rohre *p*, welches einen Ausfluß in den Eimer *i* besitzt.

Das Spiel des Apparates ist nun folgendes. Wenn man den Hahn *n* öffnet, so füllt sich der Eimer *i* nach und nach mit Wasser und wird schwerer. Da die Stange *a* in den Oesen *b* drehbar ist, so wird sich der Eimer *i* senken und die Stange theilweise um ihre Achse drehen; die biegsame Verbindung bei *o* gestattet dem Wasserrohr *p* immer nachzufolgen. Zu gleicher Zeit wird der Arm *c* sich heben, und mit ihm der Eintauchkörper *d*. Es wird also auch durch das Ventil *g* Flüssigkeit nach *e* strömen. Sobald aber *i* an dem tiefsten Punkte angekommen, gekippt hat und sich aufrichtet, wird diese Seite so viel leichter, daß die andere Seite das Uebergewicht bekommt und die Stange *a* sich plötzlich zurückdreht. Um dies zu befördern ist an dem Arme von *h*, welcher auf dieselbe Seite wie *c* zeigt, ein Gewicht *r* an einem Seile aufgehängt. Dieses zusammen mit dem Gewichte von *d* bewirkt also eine plötzliche Drehung von *a*, und damit den Niedergang von *c* und denjenigen von *d* in den Cylinder *e*. Dadurch wird natürlich eine gewisse Menge von Flüssigkeit ausgetrieben, welche sich durch *f* an ihren Bestimmungsort ergießen kann. — Die Länge des Seiles ist so abgemessen, daß das Gewicht *r* auf dem Boden oder einem dazu angebrachten Hindernisse aufstößt, noch bevor *d* ganz auf dem Boden des Cylinders *e* angekommen ist; dies verhindert eine Beschädigung des letzteren durch den plötzlichen Stoß. Unmittelbar darauf beginnt sich der Eimer *i* wieder zu füllen und das Spiel beginnt von Neuem. — Das sich aus *i* ergießende und die geringe Menge des während des Umkippens aus *p* ausfließenden Wassers laufen in die Tonne *l* ab und können für jeden beliebigen Zweck verwendet werden.

Ein specieller Vorzug dieser Art Pumpe ist der, daß sie auch beim langsamsten Arbeiten nie „ihre Ladung verlieren“ kann. Durch Stellung des Hahnes *n* kann man die Füllung von *i* beliebig beschleunigen und dies regulirt die Hubzahl; die Menge des Ausfließenden wird durch den Senkkörper *d* regulirt, welchen man mittelst seiner Kette mehr oder weniger eintauchen lassen kann. Der Apparat ist Störungen so gut wie gar nicht unterworfen und hat bei mir lange Zeit Tag und Nacht fortgearbeitet.

Die auf solche Weise nach *B* (Fig. 173) gepumpte, durch *c* filtrirte heiße Chloratlösung kann aus *B* durch ein etwa 25 mm weites Loch, etwa ein Drittel der Höhe vom Boden entfernt, nach *C* übertreten, wo sie durch das Leitbrett *e* gezwungen wird, nach hinten zu gehen, ehe sie wieder an den ebenfalls durch ein Leitbrett *f* abgesonderten Heber *d* gelangen kann. Da nur alle zwei bis drei Minuten je $1^1/_2$ bis 2 Liter Lauge nach *B* übergepumpt werden, so verursacht diese geringe Menge Flüssigkeit in dem großen Raume von *C* keine merkliche Störung oder Strömung, vielmehr kühlt sich die Lauge in dessen Inhalt rasch ab und setzt allmälig Krystalle ab, welche immer weiter wachsen und namentlich in dem von den Abtheilungen *A* und *B* entferntesten Theile am größten werden. Wenn die Lauge bei dem Heber *d* angelangt ist, so ist sie schon völlig erkaltet

und wird nun durch den stets gefüllten Heber *d*, dessen in *A* befindliche Oeffnung übrigens bedeutend (auf 10 mm) verengt ist, in dem Maße nach *A* hinübergesogen, als die Pumpe *b* heiße Lauge nach *B* hinüberschafft. Die Arbeit ist also ganz continuirlich; die in *A* sich mit Rohkrystallen sättigende Mutterlauge wird nach *B* gepumpt, dort filtrirt, fließt durch *C*, erkaltet daselbst, setzt ihren Salzüberschuß in reiner Form ab und kehrt durch den Heber *d* gerade in dem Maße, wie sie gebraucht wird, nach *A* zurück. Alle Woche einmal wird durch Ausbaggern mit einer Schaufel von Hartholz oder Kupfer das in *C* angesammelte Salz herausgeschafft; zweckmäßig hört man übrigens einen Tag vorher mit dem Auflösen auf. Von Zeit zu Zeit, wenn die Mutterlaugen zu unrein geworden sind, muß man sie in die Abdampfpfannen für Rohsalz zurückpumpen und frisches Wasser in das ganze Gefäß geben. Dieses sollte übrigens auf einem wasserdichten Boden und etwas hohl stehen, damit bei etwaigem Lecken das Auslaufende gesammelt werden kann.

Diese Art der Krystallisation eignet sich besonders für recht gut von Mutterlauge befreites Rohsalz, namentlich auch für solches, welches durch Abdampfen auf nur $30^1/_2{}^0$ B. in der ersten Krystallisation gewonnen worden ist. Sie erfordert wenig Arbeit und Aufsicht, ist aber nicht gut tauglich für plötzlich vermehrte oder verminderte Ansprüche an die Production und wurde daher nach mehrjährigem Gebrauche von mir bei einem Neubau der Fabrik gegen die zweite in der Mehrzahl der Fabriken eingeführte Art der Auflösung in besonderen Gefäßen und langsame Krystallisation vertauscht, wobei man die Concentration mehr in der Gewalt hat und größere Krystalle erzielen kann.

Das schon von Mutterlauge befreite Rohsalz wird in diesem Falle in eisernen Cylindern oder allenfalls hölzernen Bottichen von circa 1,8 m Weite und Höhe, welche jedenfalls (auch bei Anwendung von Eisen) mit einem Bleifutter versehen sind, mit Hülfe von Wasser und Dampf aufgelöst. Wenn man Eisengefäße anwendet, so ist eine Umhüllung derselben mit schlechten Wärmeleitern angebracht. Der Dampf wird meist nicht direct angewendet, sondern in einer geschlossenen, sich in mehreren Windungen herumlegenden und schließlich wieder nach außen gehenden Schlange; ihr Abdampf kann zur Heizung der Trockenplatte (s. unten) mit verwendet werden. Zum Ablassen der Lösung nimmt man wiederum am besten statt eines Hahnes ein Drehrohr (Fig. 172, S. 453), dessen Seihetrommel mit doppelter Leinwand überzogen ist, weil es hier darauf ankommt, jede Verunreinigung auszuhalten. Jeder solcher Cylinder kann 300 bis 350 kg Rohsalz auflösen. Man bringt die Lösung auf 17° B. = 1,125 Vol.-Gew. (heiß gemessen); bei 18° B. (= 1,130) fand ich, daß die Lösung schon zu concentrirt war und zu schnell krystallisirte, die Krystalle also zu klein ausfielen.

Zum Auflösen nimmt man etwa zur Hälfte Mutterlaugen vom Raffiniren und zur Hälfte Dampfwasser von der Trockenplatte; dadurch erreicht man eine hinreichende Erneuerung der Laugen, indem natürlich die übrigen Mutterlaugen wieder in die Verdampfpfannen für Rohchlorat gepumpt werden. Man löst bei völliger Siedehitze auf und läßt, wenn die Lösung stark genug geworden ist, dieselbe zwei Stunden absitzen, worauf man sie durch allmäliges Neigen des Dreh-

rohres in eines der Krystallisirgefäße ablaufen läßt; sie filtrirt sich dabei schon durch den mit Leinwand überzogenen Seiher am Drehrohre, und ein zweitesmal durch einen Spitzbeutel, den man am Ende der ausgebleieten Rinne aufhängt, welche die heiße Lauge in das Krystallisirgefäß abführt. Der ungelöst bleibende Rückstand kommt mit in die Pfannen *Q Q* (Fig. 167, S. 441) und geht also wieder in das Rohsalz ein.

Die Krystallisirgefäße für Reinsalz müssen in einem besonderen, höchst reinlich zu haltenden Locale aufgestellt sein, dessen aus Steinplatten, Asphalt oder sonst wasserdichtem Materiale bestehender Boden sich nach einem Sammelbrunnen zu senkt, um Verschüttetes ꝛc. zu retten. Die Gefäße selbst bestehen wohl stets aus Holz mit Bleiauskleidung. Sie haben meist einen kielförmigen oder ovalen Boden, oder derselbe ist auch nach einer Seite hin geneigt; alles, um ein besseres Abfließen der Mutterlauge zu ermöglichen. Die Gefäße werden am besten aus ziemlich dicken Holzbohlen gemacht, um die Lauge langsam abzukühlen und große Krystalle zu liefern; auch legt man vor dem Einlaufen der Flüssigkeit eine Anzahl von glattgehobelten Holzplatten schief von oben nach unten von beiden Seiten aus in das Gefäß ein; an diesen setzen sich die schönsten Krystalle an. Man muß mindestens acht bis neun Tage, im Sommer 14 Tage krystallisiren lassen. Die von mir angewendeten Gefäße hatten 1,8 × 1,2 m Oberfläche und an einer Seite 0,6, an der anderen 0,75 m Tiefe; an der tiefsten Seite war im Boden ein Ventilsitz von Hartblei eingelöthet, in welchem ein conisches Hartbleiventil von 5 cm Durchmesser an eiserner überbleieter Stange steckte. Jedes solche Gefäß lieferte 125 bis 150 kg Krystalle. Diese werden um so größer und flacher, je freier die Lauge von Chlorcalcium und je langsamer die Abkühlung ist. Nach beendeter Krystallisation lockert man die Bodenventile und läßt die Mutterlauge durch eine unten hinlaufende Rinne nach einem Sumpfe laufen, aus welchem sie später durch eine Dampfpumpe theils zurück in die Raffinirungsauflösegefäße, theils zurück in die Abdampfpfannen für Rohsalz geschafft wird. Die Krystalle läßt man durch Ablösung von den Stäben und Wänden zunächst in dem Gefäße selbst abtropfen und bringt sie dann in große, oben durch Reifen ausgespannte Spitzbeutel, welche in hölzernen Gestellen hängen, oder in beliebige, ausgebleiete Abtropfkästen mit Siebboden. Hier werden sie mit Dampfwasser (von der Trockenplatte) so lange gewaschen, bis die Chloride so gut wie ganz entfernt sind; jedoch ist es nicht möglich, das Chlorblei völlig zu entfernen. Fast völlig gelingt dieses aber, wenn man schon beim Auflösen des Chlorsalzes ganz wenig (circa 100 bis 200 g) reine Soda mit zugiebt, wodurch erstens das Chlorblei mit etwas Chlorcalcium als Carbonate ausgefällt werden und zweitens das mechanisch suspendirte Eisenhydroxyd mit zu Boden gerissen wird. Man kann bei richtiger Behandlung den Gehalt des Kaliumchlorats ohne Schwierigkeit auf 0,05 Proc. und noch weniger an Chloriden herabbringen, wie es auch im Großhandel verlangt wird. Noch sicherer wird wohl das Chlorblei durch den von Schaffner angewendeten Zusatz einer sehr kleinen Menge von Schwefelnatrium beim Auflösen entfernt werden. Wenn das Rohsalz in eisernen Gefäßen abgedampft und krystallisirt worden ist, wird natürlich überhaupt nur sehr wenig Chlorblei (von Leitungsröhren, Rinnen ꝛc.) darin sein. Das Vorhandensein von kleinen Mengen von

Blei in käuflichem Kaliumchlorat ist u. A. auch von Hilger constatirt worden (Wagner's Jahresb. 1871, S. 446).

Bei Péchiney wird das Umkrystallisiren in ganz flachen (circa 15 cm tiefen) Bleigefäßen ohne Einlagen von Holz- oder Bleistreifen vorgenommen; jedoch wird durch Bedecken mit leichten mit Leinwand überspannten Holzrahmen eine zu schnelle Abkühlung verhütet. Die Krystalle fallen hierbei nicht groß aus, worauf man aber keinen Werth legt; im Gegentheil kann man diese kleineren Krystalle durch Ausschleudern in Centrifugen und Waschen besser als die größeren reinigen, und behauptet so, ein chemisch reines Product zu erzielen. 1 cbm Lauge giebt 250 bis 300 kg Reinkrystalle.

Das ausgewaschene (gedeckte) Salz muß nun noch getrocknet werden. Als Trockenvorrichtung dient am besten eine hohle eiserne Platte, mit Dampf geheizt, ganz wie sie bei der Kattundruckerei zum Trocknen der von den Walzendruckmaschinen kommenden Zeuge benutzt werden, nur daß sie horizontal aufgestellt sind und der obere tischförmige Theil mit einem Ueberzuge von Blei versehen ist. Auf jeden Quadratmeter Oberfläche kann man täglich (in 12 Stunden) sehr gut 60 bis 70 kg Reinsalz trocknen. Zur Heizung der Trockenplatte verwendete ich den Abdampf von der Auflösung, den Pumpen und der Mühle und, wenn letztere nicht ging, etwas directen Kesseldampf; alle diese strömten am einen Ende ein; am anderen Ende befand sich ein automatischer Condensationstopf, so daß kein Dampf entweichen konnte; das condensirte Wasser sammelte sich in einem ausgebleieten Brunnen und wurde zum Decken des Reinsalzes und Auflösen des Rohsalzes benutzt. Selbstverständlich wird man das Ansetzen von Krusten an das Blei verhindern müssen, am besten mit scharfen, hartholzernen Kratzern.

Es folgt nun schließlich das Sieben der Krystalle; man wendet dazu je nach Erforderniß ein Sieb mit 3 mm Oeffnung, oder auch ein gröberes an; das feinere, durchfallende Pulver wird noch etwas warm (weil es sonst leicht zusammenbackt) in einer kleinen horizontalen Mühle, genau wie eine Getreidemühle, mit granitenen oder „französischen" Mühlsteinen gemahlen, wobei es ein staubfeines Pulver abgeben muß. Um ganz sicher zu gehen, kann man dieses noch durch ein Cylindersieb aus Müllergaze mit inwendig angebrachten Bürsten treiben. Das gesiebte Mehl wird am besten nochmals getrocknet, aber jedenfalls gut abgekühlt, ehe es in die Fässer verpackt wird. Eine Gefahr ist bei dem Mahlen durchaus nicht vorhanden, wenn man erstens die Beimischung von organischen Stoffen (Holzstückchen, Stroh u. dergl.) oder von Eisentheilen (Nägeln u. dergl.) vermeidet, was ja bei einiger Sorgfalt gar nicht vorkommen kann, und wenn man zweitens darauf sieht, daß sich die Lager ꝛc. nicht durch zu langes Laufen der Mühle oder sonst wie erhitzen, namentlich das „Auge" des unteren Steines, wo die Spindel durch ihn hindurchgeht. Durch Vernachlässigung letzterer Vorsicht ist mir allerdings einmal eine Mühle in die Luft geflogen. Sonst ist mir nie irgend welcher Unfall bei der Fabrikation dieses Artikels vorgekommen.

Das englische Chemical Works Committee of Inquiry von 1893 empfiehlt, daß die Arbeiter mit Ueberkleidern versehen werden, um eine Entzündung ihrer mit Chloratstaub imprägnirten Kleider zu vermeiden; ferner, daß man zum

Schmieren nicht Oel, sondern consistente Schmiere anwenden solle; daß das Dach mit Ventilation versehen sein solle; daß die Beleuchtung auf elektrischem Wege erfolgen solle, und daß Bäder zur sofortigen Benutzung der Arbeiter bereit stehen sollen.

Jurisch (S. 44) erwähnt, daß das Chlorathaus (Raffineriehaus) bei Muspratt ganz aus Stein und Eisen erbaut war, mit eisernem Dachstuhl und Eisenthüren, und daß man hierzu genöthigt gewesen sei durch die Feuersgefahr, die jeder mit feinem Chloratstaub bedeckte oder mit Chloratlösung getränkte und dann getrocknete Holzkörper bietet. Mit dieser, an sich zu billigenden Vorsicht steht es freilich im Widerspruche, daß die Krystallisirgefäße, Krystallisirlaken, Transportwagen &c. doch sämmtlich aus Holz bestanden. Andere Raffinirhäuser werden aus Mauerwerk mit Steinboden, aber mit hölzernem Dachstuhl und Holzthüren gebaut, ohne daß sich daraus ein Nachtheil ergeben hätte. Selbstverständlich darf keine Feuerung in oder am Chlorathause sein und muß das Rauchen und dergleichen strengstens verboten sein. Die Heizung geschieht durch Dampf, die Beleuchtung zweckmäßig von außen durch Reflectoren oder durch elektrische Glühlampen. Die Mühle sollte in einem besonderen, feuerfesten Raume aufgestellt sein, damit etwaige kleine Explosionen keinen Brand verursachen.

Gestehungskosten.

Aus natürlichem Braunstein. Man rechnete früher, daß ein Theil Kaliumchlorat $6^2/_3$ mal so viel Chlor beansprucht, als ein Theil Chlorkalk, also kommen bei Anwendung von natürlichem Braunstein von 70 Proc. MnO_2 etwa 6000 kg davon auf 1000 kg Chlorat. Letztere Menge beansprucht außerdem 850 bis 900 kg gutes (90- bis 95proc.) Chlorkalium, theoretisch allerdings nur 608,4 kg reines KCl, oder 676 kg 90proc.; der Rest geht namentlich in den Mutterlaugen theils als solches, theils als Chlorat verloren. Außerdem braucht man etwa 2500 bis 3000 kg Kalk und circa 4000 bis 5000 kg Kohlen zum Abdampfen, Auflösen und Betreiben der Maschinen, aber ungerechnet die zur Darstellung des Chlors erforderliche Menge. Der Arbeitslohn calculirt sich natürlich je nach dem Umfange der Fabrikation so verschieden, daß man keine allgemeinen Angaben darüber machen kann; es kommt fast das Gleiche heraus, ob man 100 oder 400 kg täglich macht. Ein Mann kann die Absorptionscylinder, ein anderer die Abdampfpfannen und das Krystallisiren des Rohsalzes, ein dritter mit einem Jungen das Raffiniren incl. Mahlen übernehmen; bei der größeren Production genügen noch ein bis zwei Handlanger zur Herbeischaffung des Kalkhydrats &c.

Nach Versuchen von F. Hobrecker, welche von Mylius in Hofmann's Bericht 1875, 1, 127 angeführt werden (es ist nicht gesagt, ob sie im kleinen oder im großen Maßstabe angestellt wurden), erfordern 100 Thle. chlorsaures Kali:

4431,0 Thle. Salzsäure von 20° B.,
772,0 „ Braunstein von 65 Proc.,
418,0 „ Kalk,

72,7 Thle. Chlorkalium (92 Proc.),
2262,0 „ Braunkohle.

(Salzsäure, Braunstein, Kalk und Kohlen sind hier viel zu hoch, Chlorkalium zu niedrig angegeben.)

Roscoe und Schorlemmer (Ausf. Lehrb. d. Chemie 2, 58) geben an, daß man für eine Tonne Kaliumchlorat verbrauche: 37 bis 40 Tonnen Salzsäure vom Volumgewicht 1,15, 0,8 bis 1 Tonne Chlorkalium, 3 Tonnen Kalk, $5^1/_2$ Tonnen Braunstein von 70 Proc. und 10 bis 12 Tonnen Steinkohle.

Nach Jurisch (S. 114 ff.) macht man aus 100 kg 90 Proc. KCl, welche 148 kg $KClO_3$ ergeben sollten, nur 104,7 kg bei dem gewöhnlichen Verfahren (= 70,8 Proc.), oder 110,1 kg bei dem S. 461 erwähnten Verfahren der Ausnutzung der Mutterlaugen auf Chlor (= 74,4 Proc.). Man kann im Allgemeinen auf 100 kg Kaliumchlorat einen Verbrauch von 90 kg 90 proc. Chlorkalium rechnen, wovon 25 Proc. = $22^1/_2$ kg in den Mutterlaugen verloren gehen.

Den Verbrauch an Salzsäure giebt Jurisch (S. 121) beim Weldon-Proceß = 35 Tonnen von 1,14 bis 1,15 pro Tonne Chlorat an, S. 142 aber $39^1/_2$ Tonnen; bei Verwendung des Mutterlaugengases aber nur $29^1/_2$ Tonnen von 1,15 specif. Gew. (S. 135), entsprechend 16 Tonnen Salz von 90 Proc. NaCl. Bei Anwendung des Deacon-Processes dagegen, mit Ausnutzung der bei diesem abfallenden Säure durch den Weldon-Proceß und unter Verwendung des Mutterlaugengases brauchte man nur $21^1/_2$ Tonnen Säure von 1,15 = 11,67 Tonnen Salz von 90 Proc. NaCl. Man kann setzen, daß 1 Thl. Chlorat nach Weldon 7,33 mal so viel Chlor als 1 Thl. 35 proc. Chlorkalk verbraucht, nach Deacon aber nur 4,7- bis 5,85 mal so viel. [Die äußerst complicirten Berechnungen, auf welche Jurisch die letzterwähnte Angabe stützt, sehe man im Originale nach. Für Weldon ist seine Angabe etwas höher, als die sonst gewöhnliche, nämlich 1 : $6^2/_3$ oder 7, für Deacon dagegen erheblich niedriger.]

An Kohlen verbrauchte man nach Jurisch, S. 143, 15 bis 16 Tonnen (Nußkohlen mit 10 bis 15 Proc. Asche) für 1 Thl. Kaliumchlorat gegenüber 1 Thl. Kohlen für 1 Thl. Chlorkalk nach Weldon, oder $^1/_2$ Thl. Kohlen für 1 Thl. Chlorkalk nach Deacon.

Folgendes sind ebenfalls Angaben von Jurisch (S. 147):

An Braunstein verbraucht man beim Weldon-Verfahren, unter Benutzung von Filterpressen für den Schlamm (S. 454), nicht über 250 kg pro 1 Tonne Chlorat; beim Deacon-Proceß an Kupfer und Thon für 20 bis 49 Mk. pro Tonne Chlorat (ohne Arbeitslöhne).

An Kalk (gebranntem) 2,2 bis 3,1 Tonnen, durchschnittlich 2,77 Tonnen pro 1 Tonne Chlorat.

An Wasser pro Tonne mindestens 106 cbm, wovon 72 für den Dampfkessel.

Für die Gesammtkosten des chlorsauren Kalis giebt Jurisch S. 156 ff. sehr verwickelte Berechnungen, je nachdem der Weldon- oder der Deacon-Proceß angenommen wird. Da namentlich bei dem letzteren die Verhältnisse in

den 15 Jahren, die seit seiner Kenntnißnahme davon verflossen sind, in allen Fällen aber die Preise sich sehr geändert haben, so seien hier nur die von ihm aufgestellten Quantitäten für eine Erzeugung von 100 kg Kaliumchlorat nach dem Weldon-Verfahren wiedergegeben:

A. Für Chlorerzeugung (Weldon-Proceß und Mutterlaugenbenutzung):

3000 kg Salzsäure von 20° B. (1,16 specif. Gew.),
25 „ Braunstein,
520 „ gebrannter Kalk,
260 „ Kalksteinpulver,
750 „ Kesselkohlen,
Arbeitslöhne circa 5 Mk.

B. Für das Chlorat selbst:

260 kg gebrannter Kalk,
90 „ Chlorkalium, 90 bis 94 proc.,
1600 „ Kohlen,
Arbeitslohn circa 6 Mk.

Bei Nichtbenutzung des Chlors der Mutterlaugen stellen sich die Kosten etwas höher. Beim Deacon-Verfahren stellen sie sich erheblich niedriger (in England angeblich auf 56 Mk., gegenüber 62 Mk. für den Weldon-Proceß; die von Jurisch für Deutschland gemachte Schätzung, wonach die Kosten nach Weldon 110 Mk., nach Deacon nur 42 Mk. betragen würden, ist augenscheinlich nach entgegengesetzten Richtungen hin übertrieben).

Wie völlig verfehlt namentlich Jurisch's Berechnung der Kosten nach Deacon ist, hat Eschellmann in Chem. Ind. 1889, S. 54 nachgewiesen, der mit Recht darauf hinweist, daß die deutschen Fabrikanten wohl nicht so thöricht sein würden, so viel englisches chlorsaures Kali nach Deutschland importiren zu lassen, wenn sie es auch nur annähernd zu dem von Jurisch mit den allerkühnsten Annahmen herausgerechneten Preise darstellen könnten [der mindestens um die Hälfte zu niedrig ist!]. Der von Jurisch in Chem. Ind. 1890, S. 101 dagegen versuchte Einspruch ist von Eschellmann a. a. O. S. 102 widerlegt worden.

Das Magnesia-Chloratverfahren.

Weldon schlug schon 1871 (Engl. Pat. Nr. 2389, 1871) vor, den Kalk bei dem gewöhnlichen Chloratverfahren durch Magnesia zu ersetzen und das dabei entstehende Chlormagnesium durch Erhitzen zu spalten, um daraus die Magnesia, und daneben freie Salzsäure oder Chlor zu gewinnen. Das Verfahren blieb wohl hauptsächlich deshalb im Versuchsstadium liegen, weil die Behandlung des Chlormagnesiums in obiger Weise, die ja für die Chlorindustrie im Allgemeinen große Wichtigkeit anzunehmen versprach, größere Schwierigkeiten bot, als man angenommen hatte. Nach einem späteren Patente (Nr. 98, 1883) wollte Weldon zur Chloratfabrikation Magnesiumhydrat anwenden, das durch Ein-

wirkung von Chlormagnesium auf Calciumsulfhydrat erzeugt ist, und das später entstehende Chlormagnesium wieder zu demselben Processe, nämlich Schaffner und Helbig's Schwefelregeneration aus Leblanc-Sodarückständen, Bd. II, S. 742 ff., verwenden.

Das Magnesiaverfahren wurde wieder aufgenommen von Muspratt und Eschellmann (Deutsch. Pat. Nr. 26698, 27729, 27730). Man soll Chlor in eine Suspension von Magnesia und Wasser leiten, bis die Umwandlung zu Magnesium-Chlorat und Chlorid beendigt ist. Dann setzt man Chlorkalium zu, dampft ein, läßt krystallisiren, verdampft die Chlormagnesium-Mutterlauge zur Trockne und zersetzt den Rückstand durch Hitze. (Bis dahin also gar kein Unterschied gegenüber Weldon!) Oder aber man dampft die rohe Lösung, vor Zusatz des Chlorkaliums, auf 35 bis 40° B. (= 1,32 bis 1,38) ein und läßt abkühlen, wobei Chlormagnesium auskrystallisirt, und noch $4 MgCl_2$ auf $1 MgCl_2O_6$ bleibt. Hierzu setzt man nun Chlorkalium und läßt das Kaliumchlorat auskrystallisiren, von dem 5 bis 10 Proc. in der Mutterlauge bleiben. Diese wird mit Salzsäure und Wasserdampf behandelt, dabei aus dem Chlorat Chlorgas entwickelt und ausgenutzt, der Ueberschuß der Salzsäure durch Magnesiumcarbonat centralisirt, die Lauge auf 45° B. = 1,453 eingedampft, und erkalten lassen, wobei sie zu festem Magnesiumchlorid erstarrt, das man (zum Appretiren von Baumwollenzeug) verkauft oder durch Erhitzen in MgO und HCl spaltet. Oder aber man fällt die Magnesia mit Soda, Aetznatron oder einem Gemisch von beiden und benutzt sie von Neuem. Im letzteren Falle läßt man die Lauge erst bis 1,375 oder 1,40 eindampfen und etwas $MgCl_2$ auskrystallisiren. Nach dem englischen Patente Nr. 1900, 1885 soll man, um beim Eindampfen der Laugen eine schädliche Einwirkung des Magnesiumchlorats oder Hypochlorits auf das Metall der Pfanne zu verhüten (wodurch das Chlormagnesium dann von Eisenoxyd roth gefärbt werden würde), den Laugen Magnesia, Kalk oder Natron, oder ein Reductionsmittel zusetzen, oder das Magnesiumchlorat in Kalium- oder Natriumchlorat umwandeln.

Ueber das bei Muspratt eingeschlagene Verfahren macht Higgins (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 248) genauere Mittheilungen. Als Ausgangsmaterial dient Magnesit von Euböa, der 93 bis 97 Proc. $MgCO_3$ neben 1,5 bis 3,5 Proc. $CaCO_3$ und 1,5 bis 4,2 Proc. Fe_2O_3 ꝛc. enthält. Er brennt sich leichter als Kalkstein, wobei 0,7 bis 4,5 Proc. CO_2 zurückbleiben. Gut gebrannte Magnesia ist leicht, weich wie Kreide und oft von säulenartiger Structur, wie Stärke. Zu stark gebrannt, wird sie hart und dicht und taugt nichts für den Chloratproceß. [Später, Engl. Pat. Nr. 2786, 1889, patentiren Muspratt und Eschellmann die Anwendung von gefälltem Magnesiumhydrat, weil MgO nicht activ genug sei.] Man muß sie sehr fein mahlen und mit Wasser zu Milch anrühren, um sie der Behandlung mit Chlor auszusetzen. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit nicht so stark wie bei Kalk, nämlich meist nur auf 43°, höchstens auf 60°, während ähnlich behandelte Kalklauge viel heißer wird (was also die angeblich derselben Fabrik entnommenen Angaben von Jurisch, S. 449, direct widerlegt). — Die Laugen wechseln von 1,20 bis 1,25 specif. Gew. Die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat geht viel leichter als bei Kalk vor sich,

selbst in der Nähe des Gefrierpunktes [dies stimmt alles sehr gut mit den Versuchen von mir und Landolt]. Die rothe Färbung ist in diesem Falle nicht, wie beim Kalk, ein Zeichen der Beendigung des Processes; sie tritt ein, wenn noch sehr viel überschüssige Magnesia vorhanden ist. Der Sauerstoffverlust ist hier sehr gering, so daß das Verhältniß zwischen Chlorid und Chlorat sich dem theoretischen von 5 : 1 nähert und nicht leicht über 5,1 : 1 kommt, während es bei Kalk 5,3 bis 5,6 beträgt und 5,4 schon gute Arbeit bedeutet. [Dies hängt augenscheinlich mit dem schnelleren Uebergange des Hypochlorits in Chlorat im Falle der Magnesia zusammen.] Ein unangenehmer Zufall tritt manchmal ein, nämlich der Uebergang einer Masse in den teigigen Zustand, durch Bildung von Magnesiumoxychlorid.

Die fertige Lauge wird nun eingedampft, wobei keine Zersetzung von Magnesiumchlorat eintritt, und zwar so lange, bis beim Erkalten die Hälfte des Magnesiumchlorids als $MgCl_2, 6H_2O$ auskrystallisirt, wobei in der Lauge noch 2,8 Mol. $MgCl_2$ auf $1 MgCl_2O_6$ bleibt. Weiter darf man nicht gehen, weil sonst die Masse beim Erkalten zu hart wird und nicht leicht aus den Gefäßen entfernt werden kann. Die Chlormagnesiumkrystalle lassen sich leicht von der Mutterlauge befreien; diese wird nun mit der genau theoretischen Menge von Chlorkalium versetzt, mit aller Vorsicht, damit nichts von dem letzteren ungelöst bleibt, und durch Erkalten das Kaliumchlorat zum Auskrystallisiren gebracht. Irgend welcher Ueberschuß von Chlorkalium würde eine Krystallisation von Carnallit, $KCl, MgCl_2, 6H_2O$, geben und muß schon darum vermieden werden. Die Rohkrystalle des chlorsauren Kalis haben einen ganz anderen Habitus, als beim Kalkproceß und sind viel reiner. Da das Kaliumchlorat in Chlormagnesiumlauge weniger löslich als in Chlorcalciumlauge ist, so verliert man viel weniger davon in den Mutterlaugen und kann 90 Proc. zum Krystallisiren bringen. Während beim Kalkverfahren durchschnittlich 30 g $KClO_3$ pro Liter in der Mutterlauge bleiben, bleiben beim Magnesiaverfahren durchschnittlich nur 19 g darin, und man ist bis auf 10 g herabgekommen. Die Raffinirung der Rohkrystalle geschieht wie gewöhnlich und geht sehr leicht von statten.

Die Mutterlauge, zusammen mit einer Lösung des vorher krystallisirten Chlormagnesiums, wird in einen Chlorentwickler laufen gelassen und hier durch Salzsäure und Dampf alles Chlorat unter Chlorentwickelung zersetzt, was bei 60° beendigt ist. Man muß Vorsicht wegen Explosionen anwenden (vergl. S. 461). Die entchlorten Laugen werden in einem, keine Eisentheile enthaltenden, Apparate mit Magnesia neutralisirt, eine gewisse Menge von Kieseritlösung (Magnesiumsulfat) dazugelassen, um den vorhandenen Kalk als Gyps auszufällen und die Lauge nach dem Klären von diesem, von Eisenoxyd rc. getrennt. Die gereinigte Chlormagnesiumlauge wird nun in gußeisernen Kesseln (Schmiedeisen wird zu stark angegriffen) eingedampft, wobei sich immer noch Gyps ausscheidet und immer ein wenig Eisen in Lösung geht, das unmöglich in Form von Protoxyd, vielmehr nur in Form von Peroxyd ausgeschieden werden kann. Dies geschieht, indem man die Lauge kurz vor der Beendigung aufkocht, das Eisen oxydirt (vermuthlich durch Chlorkalk) und durch Magnesia niederschlägt. Nach dem Absitzen wird die grünliche Flüssigkeit in Fässer abgeschöpft, wo sie erstarrt. Das Product ist

weißes Magnesiumchlorid, mit 47 Proc. $MgCl_2$, frei von Eisen und Chlorcalcium.

Wie man sieht, wurde damals die Fällung der Magnesia behufs ihrer Wiederbenutzung (S. 471) nicht ausgeführt; vielmehr läuft das Verfahren auf Darstellung von krystallisirtem Chlormagnesium für Baumwollenappretur hinaus, was, namentlich im Hinblick auf die Concurrenz von Staßfurt, seine mehr als locale Entwickelung verhindern muß. Vergl. jedoch das neue Patent von 1889 (S. 471).

Der Natur der Sache nach muß sich das Magnesia-Chloratverfahren ganz besonders für solche Fabriken eignen, welche das Chlor nach einem der im 23. Capitel beschriebenen Magnesiaverfahren darstellen, da bei diesen eigentlich alles Chlor, nicht nur $^1/_6$ desselben, schließlich in Chlorat übergehen sollte, was übrigens Weldon schon in seinem Patente von 1871 im Auge hatte, freilich ohne damals die richtigen Wege dafür zu kennen, was ja auch heute noch nicht als wirklich erreicht anzusehen ist.

Nach der Chem.-Ztg. 1888, S. 1591, soll man zu Salindres das Péchiney-Weldon-Verfahren (s. 23. Capitel) in folgender Weise auf die Chloratfabrikation angewendet haben. Das Chlor wird in einer Magnesiamilch von 50 bis 100 g MgO pro Liter absorbirt, die es allerdings etwas schwieriger als Kalk aufnimmt. Man bekommt eine Flüssigkeit, die nach dem Klären 20 bis 24° B. zeigt; sie wird auf 48° B. (heiß) concentrirt und in eisernen Gefäßen erkalten gelassen, wobei das meiste Chlormagnesium auskrystallisirt. Die ganze Masse wird zerkleinert und ausgeschleudert, wobei das meiste $MgCl_2$ von der Chloratlauge getrennt wird. Die letztere wird weiter eingedampft und Magnesia zugegeben, wodurch sich unlösliches Magnesiumoxychlorid bildet, dieses wird wieder abgeschleudert und, da es ein wenig Chlorat enthält, in einer nächsten Operation wieder verwendet. Zu der nunmehr ziemlich reinen Magnesiumchloratlösung wird Chlorkalium im Ueberschuß von 5 bis 10 Proc. gesetzt, die Flüssigkeit auf 39° B. concentrirt und der Krystallisation überlassen. Die Mutterlaugen enthalten das überschüssige Chlorkalium neben etwas Chlorat und Chlormagnesium. Alles Chlormagnesium geht in den Péchiney-Weldon-Chlorproceß zurück [der aber auch dort vor einigen Jahren aufgegeben worden ist].

Wilson (Engl. Pat. Nr. 5975, 1884) will Magnesia gleich mit Chlorkalium mischen und dann chlorisiren; ein gewiß aussichtsloses Verfahren!

Twynam (Engl. Pat. Nr. 4397, 1881) will gebrannten Dolomit zur Fabrikation von Kaliumchlorat anwenden.

Die Gestehungskosten des chlorsauren Kalis nach dem Magnesiaverfahren berechnet Eschellmann (Chem. Ind. 1889, S. 53) auf 522 Mk. die Tonne, aber unter der, seitdem als irrig erwiesenen Annahme, daß man das Péchiney-Weldon-Verfahren (vgl. das nächste Capitel) mit Vortheil zur Verwerthung des Chlormagnesiums anwenden könne. Diese Kostenberechnung hat daher keinen praktischen Werth.

Darstellung von Kaliumchlorat mittelst Zinkoxyd.

Bayer (Deutsch. Pat. Nr. 81804) verwendet reines, von Eisen, Mangan und Arsen freies Zinkoxyd, das in Wasser aufgeschlemmt und mit 1 Mol. KCl auf 3 Mol. ZnO vermengt wird; vor Einleiten des Chlors bringt man die Temperatur auf 95 bis 98°, um die Ausscheidung von Zinkoxychlorid zu verhindern und doch möglichst viel Zinkoxyd in alkalische Lösung zu bringen. Angeblich gehe dies direct in Chlorat über, ohne die Zwischenstufe von Hypochlorit. Die Lauge wird auf 40° B. eingedampft, abgekühlt, von den Krystallen von Kaliumchlorat getrennt, die Mutterlauge auf 60° eingedampft, auf 0° abgekühlt, um mehr Kaliumchlorat abzuscheiden; die zweite Mutterlauge wird entweder direct auf 70 bis 75° B. eingedampft, um festes Chlorzink zu gewinnen, oder vorher zur Zerstörung des noch vorhandenen Chlorats mit der nöthigen Menge von Salzsäure erhitzt, unter Verwerthung des Chlors. [Ueber eine Durchführung dieses Verfahrens im Großen ist mir nichts bekannt.]

Chlorsaures Kali als Handelswaare.

Das chlorsaure Kali wird in England fast immer in sogenannten „Originalfässern" von gutem Holze verpackt, welche mit blauem Papier ausgelegt sind und genau einen Centner (= 50¾ kg) fassen. Das Pulver und die Krystalle stehen fast immer in gleichem Preise. Bei regulärer Arbeit bekommt man etwa 2 bis 3 Thle. Krystalle auf 1 Thl. Pulver; bei größerem Bedarf an letzterem wird man natürlich schärfer absieben oder geradezu Krystalle mahlen. Das Pulver muß von schneeweißer Farbe und völlig mehlfein sein und nicht die mindeste körnige Beschaffenheit zeigen. Die Krystalle verlangt man möglichst groß, tafelförmig, aber dünn und zugleich glänzend und durchsichtig, nicht porcellanartig. Letzteres werden sie leicht bei übertrieben langem Trocknen.

Die Prüfung des chlorsauren Kalis erfolgt in der Regel nur durch Auflösen einer größeren Menge, z. B. 50 g, wobei eine völlig klare Lösung entstehen muß, da besonders Theilchen organischen Ursprungs sehr unangenehme Folgen bei der Verwendung hervorrufen könnten, und Titrirung mit Silbernitrat auf Chloride. Ein Gehalt an Eisen oder Blei wird sich durch Schwefelammonium kundgeben.

Der Gehalt an Chlorid wird meist als $CaCl_2$ berechnet und soll nicht über 0,05 Proc. (nach Jurisch seit 1876 nicht über 0,04 Proc.) betragen. Jurisch giebt als Durchschnittszusammensetzung der Krystalle 99,77 $KClO_3$, 0,03 $CaCl_2$, 0,20 H_2O, des gemahlenen Chlorats 99,82 $KClO_3$, 0,03 $CaCl_2$, 0,15 H_2O.

Garnier (Fischer's Jahresb. 1885, S. 260) hat in chlorsaurem Kali öfters Arsen gefunden.

Auf Salpeter prüft Buchner (ebend.) das Kaliumchlorat, indem er 1 g in ein Reagensrohr bringt, dazu eine Messerspitze Eisenfeile und ebenso viel Zinkstaub zusetzt, Kalilauge zufügt, den oberen Theil des Rohres mit Watte verstopft und Curcumapapier darauf deckt. Eine lebhafte Gasentwickelung tritt ein; bei Gegenwart von ½ bis 1 Proc. Nitrat wird das Curcumapapier nach einigen Minuten gebräunt.

Das chlorsaure Kali wird verwendet zur Fabrikation von Zündhölzchen, namentlich der sogenannten schwedischen, zu der von Feuerwerkskörpern, von Zündern für Patronen und dergleichen. Für Fabrikation von Explosivstoffen hat es sich trotz vieler Versuche bisher wenig einbürgern können, da es zu unzuverlässige und gefährliche Mischungen giebt. Ferner in der Färberei und Druckerei als Oxydationsmittel, z. B. bei der Herstellung von Anilinschwarz (vergl. bei chlorsaurem Natron), bei der Alizarinschmelze; auch in einigen anderen Fällen in der Technik als oxydirender Körper, obwohl es meist zu theuer ist. Dann in Laboratorien zur Darstellung von Sauerstoff und in der Medicin, namentlich zu Gurgelwassern bei Entzündungen der Mund- und Rachenhöhle (ein Uebermaß davon wirkt giftig und kann den Tod herbeiführen, wahrscheinlich durch die toxischen Wirkungen der Kalisalze überhaupt).

Statistisches.

Nach Jurisch (S. 219) bestanden 1887 in England 10 Fabriken von chlorsaurem Kali, welche pro Jahr 5500 Tonnen erzeugten (die von Fletcher 1887 gemachte Angabe = 7000 Tonnen ist augenscheinlich zu hoch). Dazu kamen etwa 100 Tonnen chlorsaures Natron. In Frankreich existirten zwei Fabriken, die zusammen 500 Tonnen Kaliumchlorat und 100 Tonnen Natriumchlorat producirten; in Oesterreich eine Fabrik = 450 Tonnen, in Deutschland drei = 300 Tonnen, zusammen also 6750 Tonnen Kalium- und 200 Tonnen Natriumchlorat. Seitdem haben sich die Verhältnisse sehr stark durch Einführung der Elektrolyse für diese Fabrikation geändert, worüber man diesen Abschnitt vergleichen möge. Korda (Mon. Scient. 1894, p. 504) schätzt die Gesammtproduction 1894 auf 8000 Tonnen, wovon 5000 in England.

Jurisch giebt auch (S. 224) eine vergleichende Preistabelle, wonach 1867 100 kg Kaliumchlorat in Deutschland noch 252 Mk. kosteten, der Preis aber (mit Ausnahme der Jahre 1872 und 1873) fast ununterbrochen sank und 1885 auf 98 Mk. angekommen war; seitdem ist er durch Conventionen wieder etwas gestiegen. In England ist der Preis lange um 5 d. pro Pfund herum gewesen. Das chlorsaure Natron hatte bis 1879 Phantasiepreise (1600 bis 700 Mk.), sank aber dann mit Einführung größerer Fabrikation schnell auf 140 Mk., welcher Preis seit einigen Jahren stationär ist.

Chlorsaures Natron.



$NaClO_3$.

Da dieses Salz etwa seit 1877 wegen seiner diejenige des Kalisalzes weit übersteigenden Löslichkeit, trotz seines höheren Preises, neuerdings namentlich zum Drucken mit Anilinschwarz sehr in Aufnahme gekommen ist, so seien seine Eigenschaften und Bereitung hier ebenfalls beschrieben. Es bildet farblose Krystalle des tesseralen Systems, häufig mit tafelförmiger Ausbildung. Sie zeigen eine Hemiëdrie der mit den Würfeln combinirten Tetraëder und Pyritoëderflächen, welcher eine eigenthümliche bald rechte, bald linke Drehung der Polarisationsebene entspricht; die Lösung zeigt keine Einwirkung auf polarisirtes Licht (Marbach,

Pogg. Ann. **91**, 482; **94**, 412; **99**, 451). Es ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, in der Hitze schmilzt es, und giebt ohne viel Sauerstoffverlust überchlorsaures Salz. Specif. Gew. 2,289. Seine Löslichkeit in Wasser ist nach Kremers (Pogg. Ann. **97**, 4) folgende: 100 Thle. Wasser lösen bei

0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	
81,9	99	123,5	147,1	175,6	232,6	333,3	Thle. $NaClO_3$.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist bei 132°. Die Volumgewichte der wässerigen Lösung bei 19,5° sind nach Gerlach

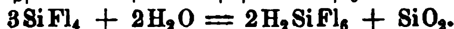
bei 10	15	20	25	30	35	Proc. $NaClO_3$
1,070	1,108	1,147	1,190	1,235	1,282.	

Es löst sich bei 16° in 34 Thln. Weingeist von 83 Proc.; leichter löslich in der Wärme.

Nach Schlösing (Compt. rend. **73**, 1272) beeinflußt Chlornatrium die Löslichkeit des chlorsauren Natrons in folgender Weise: 100 Thle. Wasser von 12° lösen 89,3 Thle. $NaClO_3$ oder 35,77 Thle. NaCl; aber falls beide Salze im Ueberschuß vorhanden sind, 50,75 $NaClO_3$ und 24,4 NaCl. Bei 122° nehmen 100 Thle. Wasser 249,6 $NaClO_3$ und 11,5 NaCl auf und behalten beim Erkalten auf 12° noch 68,6 $NaClO_3$ und alles Chlornatrium (11,5) gelöst. Dieses Verhalten ist von Wichtigkeit mit Bezug auf die Darstellung des Salzes.

Das chlorsaure Natron wurde früher ausschließlich (zuerst von Wheeler 1817) aus dem Kalisalze mit Hülfe von Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt. Entweder läßt man die letztere Säure auf chlorsaures Kali wirken, wodurch ein Niederschlag von Kieselfluorkalium und eine Lösung von Chlorsäure entsteht; diese wird vom Niederschlage getrennt und mit Soda gesättigt, worauf die entstehende Lösung von chlorsaurem Natron eingedampft und durch Erkalten krystallisiren gelassen wird. Oder man löst Soda in der Kieselfluorwasserstoffsäure selbst auf und kocht chlorsaures Kali mit der so erhaltenen Lösung von Kieselfluornatrium, wobei chlorsaures Natron direct in Lösung geht. Die Kieselfluorwasserstoffsäure könnte aus dem Niederschlage von Kieselfluorkalium jedenfalls durch Behandlung mit Schwefelsäure regenerirt werden, wobei man schwefelsaures Kali als Nebenproduct erhält; man würde das Gemenge destilliren und das sich entwickelnde Gemenge von Fluorsilicium- und Flußsäuregas durch Wasser zu Kieselflußsäure regeneriren.

Diese Kieselflußsäure wird wie folgt erhalten. Man erhitzt ein Gemenge von Flußspath, Sand und concentrirter Schwefelsäure in einer eisernen Retorte und leitet das sich entwickelnde Fluorsiliciumgas in Wasser, wobei es sich mit diesem in Kieselflußsäure und freie Kieselsäure umsetzt:



$$3SiFl_4 + 2H_2O = 2H_2SiFl_6 + SiO_2.$$

Die Uebelstände, welche durch die gallertartige Beschaffenheit der ausgeschiedenen Kieselsäure entstehen und Verstopfung der Gasleitungsröhre &c. verursachen können, lassen sich auf verschiedene Weise heben, z. B. dadurch, daß man das Fluorsiliciumgas nicht durch Wasser durchleitet, sondern nur mit fortwährend benetzt erhaltenen Oberflächen zusammenbringt, also z. B. in einem mit Ziegeln lose ausgesetzten Thurme.

Zenisek und Schmidt (Deutsch. Pat. Nr. 9072) lassen das Fluorsiliciumgas auf Wasser in einem mit Rührwerk versehenen Cylinder wirken, der die ausgeschiedene Kieselsäure immer wieder vertheilt.

Wittstein (Rep. Pharm. 38, 43) wollte aus dem Kaliumchlorat zuerst durch Eindampfen mit Ammoniumsulfat und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol Ammoniumchlorat und aus dessen Lösung nach Verdampfen des Alkohols durch Zusatz von Natriumcarbonat und Wegkochen des Ammoniumcarbonats Natriumchlorat darstellen. Dies wäre augenscheinlich nicht ohne großen Verlust an Alkohol und Ammoniak möglich und daher viel zu theuer.

Bottomley und Molesworth (Engl. Pat. Nr. 3005, 1881) wollen Natriumchlorat aus Kaliumchlorat durch Zusatz von saurem weinsaurem Natron darstellen. Dieses, übrigens von Hopfer, Orme, Wittstein und Winckler viel früher vorgeschlagene Verfahren ist viel zu theuer.

Die Niederschlagung des Kalis aus dem Kaliumchlorat in Form von Alaun, mit Hülfe von Aluminiumsulfat, ist schon 1817 vorgeschlagen und von Schlumberger 1872 weiter ausgebildet worden. Man versetzt eine heiße Lösung von 100 Thln. chlorsaurem Kali in 250 Thln. Wasser mit 362 Thln. Aluminiumsulfat, aufgelöst in 181 Thln. Wasser und rührt bis zum Erkalten um. Die von Alaun getrennte Lösung von Aluminiumchlorat wird durch Soda in Thonerde und Natriumchlorat zersetzt. — Dieses Verfahren ist schon darum kaum im Großen ausführbar, weil das Aluminiumchlorat alle Metalle heftig angreift, aber außerdem sind die Reactionen ganz unvollständig, die Verluste groß und das Product höchst unrein.

Die directe Darstellung des Natriumchlorats in derselben Weise, wie des Kaliumchlorats, d. h. durch Umsetzen von Calciumchlorat mit Chlornatrium, wobei man also auf 2 Mol. $NaClO_3$ mindestens 5 (praktisch wenigstens $5^1/_2$) Mol. $CaCl_2$ erhalten würde, ist nicht möglich, weil bei den ungenügenden Löslichkeitsunterschieden eine Trennung des $NaClO_3$ von dem $CaCl_2$ durch Krystallisation nicht thunlich ist. Oekonomisch und praktisch unbrauchbar ist das Verfahren von Muck (Deutsch. Pat. Nr. 25785), wonach man Chlor in eine Lösung von Soda und Aetznatron einleiten, dann zur Trockne eindampfen und den Rückstand mit heißer gesättigter Kochsalzlösung ausziehen sollte, welche nur $NaClO_3$ auflöst. Die Behandlung der Rohlauge von Calcium-Chlorat und Calcium-Chlorid mit so viel Soda, um allen Kalk niederzuschlagen, war schon früher vorgeschlagen worden, ist aber viel zu theuer und die Trennung des $NaClO_3$ von den $5^1/_2$ bis 6 Mol. NaCl zu schwierig.

Zum ersten Male gelang die directe Fabrikation von Natriumchlorat in großem Maßstabe durch das Verfahren von Péchiney (Deutsch. Pat. Nr. 15493). Nach seinem Patente wird die wie gewöhnlich aus Chlor und Kalkmilch dargestellte Rohlauge ohne Zusatz von Chlorkalium sehr stark, nämlich auf 48° B. (= 1,498 specif. Gew.), in eisernen Pfannen eingedampft, und dann auf eine ganz bestimmte Temperatur abgekühlt, nämlich nicht über 12° und nicht unter 10° C. Hierbei krystallisiren $^4/_5$ des Chlorcalciums aus, indem die Masse fast ganz damit erfüllt wird, und die abgeschleuderte Mutterlauge (54° B.) enthält noch 1,2 Mol. $CaCl_2$ auf 1 Mol. $Ca(ClO_3)_2$; nämlich 430 g des ersteren und 664 g

des letzteren im Liter. Man sollte nun dieser Lauge auf jedes Molecül $CaCl_2$ 3 Mol. CaO in Pulverform mit etwas Wasser hinzufügen, auf 80° erwärmen und erkalten lassen, wobei Calciumoxychlorür auskrystallisirt und die Lösung nur noch 0,3 $CaCl_2$ auf 1 $Ca(ClO_3)_2$ enthält. Aus dieser Lösung sollte man nun entweder durch Zusatz von Chlorkalium chlorsaures Kali machen (was in der Großpraxis wohl nie geschehen ist), oder man sollte sie durch Natriumsulfat in Gyps und Natriumchlorat zersetzen und den noch in Lösung bleibenden Gyps durch Soda ausfällen. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich in der Hitze Chlornatrium aus, das man durch Soggen entfernt, worauf die Mutterlauge bei der Krystallisation Natriumchlorat giebt. Das ausgesoggte Chlornatrium wird durch Waschen von Natriumchlorat befreit. Das Calciumoxychlorid, das natürlich auch noch viel Chlorat zurückhält, sollte durch Behandlung mit Chlor, zusammen mit frischer Kalkmilch, wieder zur Chloratdarstellung verwerthet werden (vergl. auch Weldon, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 40).

Jurisch meint, daß dieses Verfahren zu enormen chemischen und mechanischen Verlusten führen müsse und daher bald wieder aufgegeben worden zu sein scheine. Ich habe es aber, wie ich Chem. Ind. 1883, S. 225 berichtet habe, damals zu Salindres in vollstem Betriebe gesehen; alles chlorsaure Natron jener Fabrik (ca. 100 Tonnen im Jahre) wurde und wird vielleicht noch heute danach dargestellt. Nur hat man die Operation der Bildung des Oxychlorids fortgelassen und benutzt die etwa 1,2 Mol. $CaCl_2$ enthaltende Lösung von 1 Mol. Calciumchlorat direct, indem man ihr so lange Natriumsulfat zusetzt, als noch ein Niederschlag von Gyps entsteht. (Die Behandlung mit Kalk zur Ausscheidung von Oxychlorid wurde bei meinem Besuche nur zur Darstellung von chlorsaurem Baryt angewendet.) Bei passenden Concentrationen und Temperaturverhältnissen wird der Gyps in krystallinischer Form ausgefällt und läßt sich durch Auswaschen so gut wie völlig von Chlorat befreien. Der noch in der Lösung bleibende Gyps wird mit Soda ausgefällt und die von Calciumcarbonat getrennte Lauge enthält nun nur Natriumchlorid und Natriumchlorat.

Für die Trennung dieser beiden Salze wird nun der Umstand ausgenutzt, daß eine kalt gesättigte Lösung beider Salze zusammen bei 12° in 100 ccm 50,75 g $NaClO_3$ und 24,40 g NaCl, aber eine im Kochen (bei 122°) gesättigte Lösung 249,6 g $NaClO_3$ und 11,50 g NaCl enthält, und nach dem Abkühlen der letzteren auf 12° das sämmtliche NaCl, aber nur 68,6 g $NaClO_3$ in Lösung bleibt, und demnach 181 g $NaClO_3$ umkrystallisiren. Man verdampft die wie oben gewonnene Lösung in doppelwandigen Pfannen mit Dampfheizung, soggt das sich dabei ausscheidende Chlornatrium aus (das durch methodisches Waschen vollständig von Chlorat befreit wird) und fährt fort, bis die Lauge 48° B. = 1,498 specif. Gew. erreicht hat, worauf man sie in ausgebleiete Krystallisirgefäße laufen läßt. Nach dem Erkalten bekommt man aus dem Cubikmeter etwa 175 kg Natriumchlorat; die Mutterlauge, welche noch eine sehr große Menge des letzteren enthält, wird der Lauge von einer späteren Operation zugesetzt und mit ihr weiter verdampft.

Das Natriumchlorat von der ersten Krystallisation enthält noch 1,5 Proc. NaCl; durch einmaliges Umkrystallisiren wird es davon befreit, ganz wie das Kalisalz (S. 467) getrocknet und so in den Handel gebracht.

Weldon schlug vor (Engl. Pat. Nr. 424, 1881), die durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch erhaltene Lauge direct mit Natriumsulfat in Gyps und eine Lösung von Natriumchlorat und Chlornatrium zu zersetzen. Dieses Verfahren scheint nicht praktisch gewesen zu sein; doch wird ein ganz ähnliches später von Péchiney vorgeschlagen (Engl. Pat. Nr. 16460, 1890), nämlich Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Kalkmilch mit der äquivalenten Menge von festem Natriumsulfat, wodurch man gleich eine viel concentrirtere Lauge bekomme. Ein durchaus ähnliches Patent ist das von Rieske (Engl. Pat. Nr. 10053, 1893).

In Widnes wird Natriumchlorat nach dem Verfahren von Muspratt und Eschellmann (Deutsch. Pat. Nr. 27729; vergl. auch Jurisch, S. 214) dargestellt. Man leitet Chlor in eine Milch von Magnesia und Wasser (vergl. S. 471) und erhält dadurch ein Gemenge von 1 Mol. $MgCl_2O_6$ auf etwa 5,2 Mol. $MgCl_2$. Dieses wird nun ziemlich stark eingedampft und der größere Theil des Chlormagnesiums durch Krystallisation entfernt, so daß nur noch 2,8 Mol. $MgCl_2$ zurückbleiben. Aus dieser Lauge (oder auch der Rohlauge) wird die Magnesia durch Soda oder Aetznatron ausgefällt und die davon abfiltrirte Lösung von $NaCl$ und $NaClO_3$ auf 1,500 bis 1,508 abgedampft, unter Aussoggen des sich dabei ausscheidenden Chlornatriums; beim Erkalten krystallisirt das Natriumchlorat aus. Die ausgefällte Magnesia wird in einer neuen Operation wieder in Chlorat umgewandelt.

Bolton, Wylde und Auer (Engl. Pat. Nr. 8217, 1887 u. Nr. 10193, 1888) erhalten Natriumchlorat als Nebenproduct bei der Darstellung von Permanganat aus Manganat durch Chlor.

Best und Brock (Engl. Pat. Nr. 19189, 1894) sättigen eine Lösung von Natriumcarbonat vom specif. Gew. 1,27 bei nicht über 37°, dampfen ein, wobei das sich ausscheidende Chlornatrium ausgesoggt wird und erhalten aus der Mutterlauge beim Abkühlen Natriumchlorat.

Chlorsaurer Baryt.

Dieses Salz ist von Gay-Lussac 1814 durch Einwirkung von Chlor auf Aetzbaryt dargestellt worden, was aber keine für die Praxis brauchbare Darstellungsmethode ist. Es krystallisirt in schönen, farblosen klinorhombischen Krystallen, die 1 Mol. H_2O enthalten, hat also die Zusammensetzung 47,56 Proc. BaO, 46,85 Proc. Cl_2O_5 und 5,60 Proc. H_2O. Das Krystallwasser geht bei 120° fort. Specif. Gew. 2,988. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 22,8, bei 20° 57, bei 100° 126,4 Thle. des Salzes; Siedepunkt der gesättigten Lösung 111°. In absolutem Alkohol fast unlöslich.

Das Bariumchlorat schmilzt bei 400°, giebt aber schon bei 250° Sauerstoff ab und ist in Gegenwart von organischen Körpern viel weniger beständig als Kaliumchlorat, so daß bei seiner Trocknung durch Staub ꝛc. leicht Explosionen eintreten können.

Der chlorsaure Baryt läßt sich aus einer alkoholischen Lösung des chlorsauren Natrons durch Weinsäure erhalten; das in Alkohol fast unlösliche Natrium-

tartrat fällt aus und eine alkoholische Lösung von Chlorsäure hinterbleibt, aus der man durch Bariumcarbonat das Bariumchlorat darstellen kann (Duflos). Etwas billiger ist die Behandlung von wässeriger Lösung von Natriumchlorat mit Oxalsäure; beim Abkühlen durch eine Kältemischung krystallisirt Natriumoxalat aus und Chlorsäure bleibt in Lösung (Böttger). Abgesehen von den Kosten, liefern diese Methoden ein nicht natronfreies Präparat, welches daher für die Hauptverwendung, zu Grünfeuer, werthlos ist.

Die einzige früher in der Praxis angewendete Methode war genau dieselbe, wie die früher für Natriumchlorat angewendete, nämlich Zersetzung von Kaliumchlorat durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Neutralisation der auf diesem Wege erhaltenen freien Chlorsäure durch Bariumcarbonat. Diese Darstellungsmethode habe ich 1864 in England in Anwendung gesehen.

Billiger kann man das Salz darstellen, wenn man, nach dem Verfahren von Péchiney, die Rohlauge vom Kalkverfahren so lange concentrirt, bis sie den größeren Theil des Chlorcalciums auskrystallisiren läßt und nur etwa 1,2 Mol. $CaCl_2$ auf 1 Mol. $CaCl_2O_6$ behält (S. 462). Hierzu setzt man nun gerade ein 1 Mol. Chlorbarium, worauf nach dem Erkalten der chlorsaure Baryt auskrystallisirt und Chlorcalcium in Lösung bleibt:



$$CaCl_2O_6 + CaCl_2 + BaCl_2 = BaCl_2O_6 + 2\,CaCl_2.$$

Am besten bereitet man eine kochende, gesättigte Lösung von Chlorbarium und setzt ihr nach und nach die richtige Menge concentrirter und vom Chlorcalcium getrennter Chlorat-Rohlauge zu. Die beim Abkühlen fallenden Krystalle enthalten etwa 10 Proc. Chlorbarium; die Mutterlauge enthält fast gar keinen Baryt, aber noch chlorsauren Kalk und geht in die Fabrikation von chlorsaurem Kali. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren vollständig zu reinem Bariumchlorat; die dabei fallende, viel $BaCl_2$ haltende Mutterlauge wird wieder zur Behandlung von concentrirter Calciumchloratlauge verwendet.

Die Hauptverwendung des chlorsauren Baryts geschieht in der Pyrotechnik für Grünfeuer; außerdem im Zeugdruck, wo sich damit manche Lacke viel besser als durch das Kali- oder selbst das Natriumsalz bilden. Auch ist es weitaus das bequemste Ausgangsmaterial für die Darstellung von freier Chlorsäure oder beliebigen chlorsauren Salzen, für welchen Zweck man ihm die genau richtige Menge Schwefelsäure oder des schwefelsauren Salzes der betreffenden Basis zusetzt.

Dreiundzwanzigstes Capitel.

Anderweitige Verfahren zur Darstellung von Chlor.

Die Zahl der Vorschläge, um Chlor auf anderem Wege, als den bisher beschriebenen und in der Großpraxis allgemein eingeführten herzustellen, ist außerordentlich groß. Dies kann nicht Wunder nehmen, wenn wir bedenken, daß man früher Chlor nur mit Hülfe eines (damals an viel weniger Orten als heute auf-

gefundenen) relativ kostspieligen Zwischenkörpers, des Braunsteins, fabricirte, und daß auch später, als man sich von diesem Erze durch das Weldon-Verfahren fast ganz emancipirt hatte, der Uebelstand blieb, daß von dem Chlor der Salzsäure nur der kleinere Theil im freien Zustande erhalten werden konnte. Ein weiterer Anstoß zur Erfindung immer neuer Chlordarstellungsverfahren wurde durch den Umstand gegeben, daß das Ammoniaksodaverfahren keine Salzsäure liefert.

Die wichtigste Gruppe der neuen Chlordarstellungsverfahren, die elektrolytische, wird in einem eigenen Abschnitte behandelt. Die übrigen Gruppen stellen wir wie folgt zusammen:

I. Chlor aus Salzsäure auf anderen Wegen als den gewöhnlichen.
II. Chlor aus Kochsalz ohne Verwandlung in Salzsäure.
III. Chlor aus Chlorcalcium.
IV. Chlor aus Chlormagnesium.
V. Chlor aus Chlorammonium.

I. Chlor aus Salzsäure auf anderen Wegen als den gewöhnlichen.

Wir betrachten in dieser Classe alle Verfahren, bei denen man zunächst aus dem Kochsalze oder anderen Chloriden Chlorwasserstoff frei macht, und diesem dann, sei es im gasförmigen Zustande, sei es nach vorheriger Condensation zu flüssiger Salzsäure, den Wasserstoff auf anderen Wegen als den früher beschriebenen, bisher allein in der Großindustrie üblichen, entzieht. Auch die Verfahren, welche von Mischungen von Chloriden und Schwefelsäure ausgehen, sind hier mit eingeschlossen; ebenso die, welche Manganchlorür betreffen, das jedenfalls mit freier Salzsäure dargestellt worden ist.

Chlor aus verschiedenen Metallchloriden mit Hülfe von Braunstein und Schwefelsäure.

Binks (Engl. Pat. Nr. 1319, 1853) will Chlor durch Erhitzen der Chloride von Mangan, Eisen, Zink, Calcium oder Aluminium mit Braunstein und Schwefelsäure darstellen, wobei natürlich nur die aus den Chloriden frei werdende Salzsäure auf den Braunstein wirkt. Dieses, augenfällig damals zwecklose Verfahren erhielt nur vorläufigen Schutz.

Bei verschiedenen neueren Verfahren geht man davon aus, die Mangansulfatlaugen, die man früher weglaufen ließ, in der Weise zu behandeln, daß sowohl das Mangan wieder zu MnO_2 regenerirt, als auch die Schwefelsäure irgend wie verwerthet wird.

Dormer (Deutsch. Pat. Nr. 52705; vergl. S. 257) will Braunstein mit Kochsalz und Schwefelsäure zersetzen, die Mangansulfatlaugen durch Chlorcalcium in Gyps und Manganchlorür umsetzen und letzteres in gewöhnlicher Weise zu MnO_2 regeneriren.

Mactear (Engl. Pat. Nr. 10813, 1884) mischt die Lösung des Mangansulfats mit Magnesiumchlorid, verdampft bei Luftabschluß unter Condensation der

entweichenden Salzsäure und trennt das rückständige Gemisch von Manganoxyd und Magnesiumsulfat durch Auslaugen des letzteren. Das Manganoxyd kann dann höher oxydirt werden (auf welchem Wege?), um damit Chlor zu fabriciren.

Steedman und Kirkpatrick (Engl. Pat. Nr. 18921, 1888; Nr. 889, 1889) kochen die Mangansulfatlösung mit Magnesiumcarbonat, oder Magnesia und Kohlensäure, oder Ammoniumcarbonat, wodurch Manganocarbonat niederfällt, während Magnesiumsulfat etc. in Lösung geht. Das $MnCO_3$ wird abfiltrirt, gewaschen und durch Rösten in MnO_2 umgewandelt (S. 285). Die Magnesiumsulfatlösung wird eingetrocknet und mit $NaCl$ erhitzt, wobei HCl entweicht. Der Rückstand besteht aus Natriumsulfat und Magnesia, die nach dem Auswaschen des ersteren zurückbleibt; bei Anwendung von Ammoniaksalz erhält man nach dem Erhitzen der Lauge mit Dampf das NH_3 im freien Zustande und eine rückständige Lösung von Natriumbisulfat, die man zur Zersetzung von Chlornatrium in der ersten Operation verwendet.

Albright und Hood (Engl. Pat. Nr. 9271, 1893) stellen Mangansulfat durch Erhitzen von Manganerz mit Kohlenstaub und Schwefelsäure, oder auf anderem Wege, dar und behandeln es mit Chlorcalcium (s. Dormer's Patent) oder auch mit Ammoniak, um dann den Weldon-Proceß damit ausführen zu können.

Campbell und Boyd (Engl. Pat. Nr. 3407, 1889) wollen zunächst wieder aus Chlorcalcium und Mangansulfat Gyps und Manganchlorür machen. Von der Lösung des letzteren sollen 60 bis 70 Proc. mit neutralisirter Chorentwickler-Lauge nach dem Weldon'schen oder Dunlop'schen Verfahren auf MnO_2 verarbeitet werden. Die übrigen 30 bis 40 Proc. $MnCl_2$ werden auf 1,3 bis 1,35 specif. Gew. concentrirt, mit einer äquivalenten Menge von ausgewaschenem (also chlorcalciumfreiem) Weldon-Schlamm gemischt und mit Schwefelsäure behandelt, wodurch fast alles Chlor in Freiheit gesetzt wird, während das Mangan in Sulfat übergeht, das man mit gewaschenem MnO_2-Schlamm neutralisirt und nach dem Abklären wie oben mit Chlorcalcium zersetzt. — Zu dem erwähnten Zwecke muß der Weldon-Schlamm (oder Dunlop-Schlamm) möglichst von Kalk befreit werden. Man zersetzt ihn zu diesem Zwecke mit soviel überschüssiger Salzsäure, daß aller Kalk in Lösung geht, treibt das Chlor ab, und kann dann die Lauge als $CaCl_2$-Lösung wie oben benutzen; oder man setzt den Kalk des Schlammes mit Manganchlorür um etc. [Der Zweck dieses, sowie der früheren Patente derselben Erfinder ist natürlich der, alles Chlor der Salzsäure frei zu machen. Sie müssen aber zu diesem Zwecke eine Menge von Schwefelsäure verwenden, welche $^2/_3$ des Chlors äquivalent ist, und diese Schwefelsäure erscheint dann wieder als Gyps, den sie freilich als „pearl hardening" (Bd. II, S. 621) verwerthen wollen, was aber, theils durch die ungenügende Reinheit des Artikels, theils durch dessen beschränkte Verkäuflichkeit, das Verfahren praktisch werthlos erscheinen läßt.]

Nach Industries 13, 66 (durch Fischer's Jahresb. 1892, S. 349) verläuft Campbell und Boyd's Verfahren wie folgt. Statt Wasser wird Manganchlorürlauge aus dem Chlorentwickler zur Absorption der Salzsäure benutzt. Die saure Lauge wird mit MnO_2 erhitzt, und dies wird wiederholt, bis

man eine sehr concentrirte Lauge von $MnCl_2$ hat, die man eindampft und trocknet. Das trockne Manganchlorür wird ganz wie Kochsalz in einem gewöhnlichen Sulfatofen mit Schwefelsäure zersetzt, was aber viel schneller und bei niedrigerer Temperatur als bei Kochsalz von Statten geht. — Nach dem anderen Verfahren wird die Chlormanganlauge mit MnO_2 gemengt, die Mischung in einem Sulfatofen mit Schwefelsäure behandelt und das Chlor verwerthet. In beiden Fällen erhält man schließlich Mangansulfat, das, wenn nicht zu schwach erhitzt, frei von Chlorid und freier Salzsäure ist. Dieses Sulfat wird nun in Carbonat umgewandelt. Es wird dazu in Wasser oder schwacher Ammonsulfatlösung aufgelöst, nöthigenfalls mit Ammoniakwasser neutralisirt und geklärt. Die klare Lösung fließt durch drei oder vier Kessel mit Rührwerk, in denen sie den Gasen aus einer Destillircolonne für Gaswasser begegnet, die wesentlich Ammoniumcarbonat und Ammoniumsulfid enthalten; zugleich wird Kalkofen-Kohlensäure eingeleitet. Das NH_3 wird vollständig absorbirt und in Sulfat, das Mangan in Carbonat umgewandelt; überschüssige CO_2 und H_2S entweichen und werden irgend wie zu Gute gemacht. Die Masse wird nach Beendigung der Umwandlung mit Mangansulfatlösung neutralisirt und durch eine Filterpresse geschickt. Die durchgehende Lösung wird auf reines Ammoniumsulfat, das Mangancarbonat nach dem Dunlop'schen Verfahren auf Superoxyd verarbeitet, das 80 bis 85 Proc. MnO_2 halten soll.

Später mischen Campbell und Boyd (Engl. Pat. Nr. 12426, 1893, vergl. auch oben S. 287) die Mangansulfatlösung mit äquivalenten Mengen von Sodalösung, trennen das Mangancarbonat von der Natriumsulfatlösung und verwandeln es durch Dunlop's Verfahren (S. 285) in Superoxyd. Oder aber sie lassen die Mangansulfatlösung in einem Weldon'schen Oxydationsthurm langsam in eine Aetznatronlösung einlaufen und oxydiren das Gemisch mit Luft. Das Na_2SO_4 wird von dem regenerirten Mangandioxyd getrennt.

Chlor mittelst Manganaten oder Permanganaten.

Condy erhielt als Nr. 3411, 1866 vorläufigen Schutz für die Entwickelung von Chlor aus einer Mischung von Kochsalz, übermangansaurem Natrium und Schwefelsäure, welche letztere zu der vorher fertig gemachten Mischung der Salze nach und nach zugesetzt werden soll. Er will dieses Verfahren hauptsächlich für Desinfectionszwecke anwenden, aber auch für Fabrikationszwecke, wenn man ganz reines Chlor in kleinen Quantitäten braucht. Vergl. auch das englische Patent von de Sussex, Nr. 11585, 1847 (bei Chlormagnesium). Balmain (Engl. Pat. Nr. 1059, 1869) fügt nichts Neues hinzu.

Später ist die Anwendung von Manganaten von Tessié du Motay wieder aufgenommen und ein continuirliches Verfahren der Chlordarstellung darauf gegründet worden (Wagner's Jahresb. 1871, S. 255; 1873, S. 270). Er leitet in eine mit einem Gemenge von Braunstein und Kalk gefüllte, dunkelrothglühende Retorte einen Strom Salzsäuregas. Es werden Chlor und Wasserdampf fortgehen; Manganoxydul und Chlorcalcium bleiben zurück. Das Chlor wird wie gewöhnlich benutzt, über den Retortenrückstand läßt er bei derselben

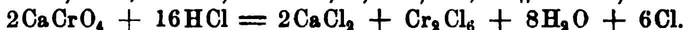
31*

Temperatur wie vorher einen Luftstrom streichen; dadurch wird das im Chlorcalcium und Manganchlorür enthaltene Chlor frei und entweicht, gemischt mit Stickstoff und überschüssiger Luft. Man leitet die Gase in Thonvorlagen, die ein Gemenge von Kalk und Manganoxydul enthalten (bereitet durch Zersetzung von Manganchlorür mit überschüssigem Aetzkalk); es entstehen hier Mangansuperoxydhydrat und Chlorkalk neben Chlorcalcium. Dieses Gemenge wird in gewöhnlicher Weise mit Salzsäure behandelt, und das frei werdende Chlor in Chlorkalkkammern geleitet. In den Thonvorlagen bleibt ein Gemenge von Manganchlorür und Chlorcalcium zurück, welches mit Aetzkalk behandelt und dadurch wiederum in das oben gebrauchte Gemenge von Manganoxydul und Kalkhydrat übergeführt wird. Das in den verschiedenen Stadien abfallende Chlorcalcium soll mit Magnesiumcarbonat behandelt und aus dem entstehenden Chlormagnesium die Salzsäure durch Destillation wiedergewonnen werden. Behauptet wird, daß man hierbei 1) die Manganoxyde sämmtlich fortwährend regenerire, 2) alles Chlor der Salzsäure frei mache, 3) sämmtliches Chlor in reinem Zustande erhalte.

Cosnett, Bonnison und Hayes (Engl. Pat. Nr. 5849, 1893) wollen aus den Chloraluminiumlaugen des Ammoniaksodaverfahrens durch Schwefelsäure und Kaliumpermanganat Chlor frei machen und in Chlorkalk umwandeln!

Chlor aus chromsauren Salzen und Salzsäure.

Mac Dougal und Rawson patentiren 1848 (Nr. 12333) die Darstellung von Chlor durch Erhitzen von chromsauren oder dichromsauren Salzen, am besten dem Calciumchromat, mit Salzsäure entweder in freiem oder in nascirendem Zustande. Der Rückstand von gemischten Chloriden und Chromoxydsalz wird mit Salpetersäure behandelt, die Salzsäure abdestillirt und der Rückstand weiter erhitzt, wobei das zuerst angewendete Chromat regenerirt wird, während salpetrige Gase fortgehen, aus welchen durch Luft und Wasser Salpetersäure regenerirt wird. Peligot (Ann. Chim. Phys. [2] 52, 267) und Gentele (Polyt. Journ. 125, 492) haben dieses Verfahren empfohlen; sie wenden das von Peligot aufgefundene Dichromsäure-Chlorkalium ($2KCl, Cr_2O_6$) an, welches beim Erhitzen auf 100° sein Chlor fast vollständig abgiebt (Wagner's Jahresb. 1861, S. 177). Die Anwendung von Calciumchromat wurde von Shanks patentirt (Nr. 2018, 1858) und dadurch praktischer gemacht, daß auch eine billigere Regeneration des chromsauren Salzes vorgesehen war. Er geht von Calciumchromat aus, welches er mit Salzsäure behandelt, wobei Chlorcalcium, Chromchlorid, Wasser und Chlor entstehen:



$$2CaCrO_4 + 16HCl = 2CaCl_2 + Cr_2Cl_6 + 8H_2O + 6Cl.$$

Man läßt die Hälfte des Chlors in der Kälte entweichen und treibt die andere Hälfte durch Erhitzung aus; dies kann in den gewöhnlichen Chlorentwicklern geschehen. Die grasgrüne Lösung wird mit Kalkmilch neutralisirt und durch eine weitere Quantität Kalk unter Erhitzen das Chrom als Hydroxyd niedergeschlagen:



$$Cr_2Cl_6 + 3Ca(OH)_2 = Cr_2(OH)_6 + 3CaCl_2.$$

Dann setzt man noch 2 Mol. Kalkhydrat zu und sammelt den ganzen Niederschlag auf einem Filter; die Chlorcalciumlösung läuft weg und die Mischung von Chromoxyd und Kalk wird in einem Flammofen bei dunkler Rothgluth unter

Luftzutritt geröstet, wobei Sauerstoff absorbirt und Calciumchromat regenerirt wird, welches dann wiederum zur Chlorentwickelung dient:



$$Cr_2O_3 + 2CaO + 3O = 2CaCrO_4.$$

Das Chromoxyd wirkt demnach als Vermittler zwischen dem Luftsauerstoff und dem Wasserstoff der Salzsäure; man sollte also den Braunstein ganz ersparen können. Man erhält aber theoretisch von 16 Mol. HCl nur 6 At. Chlor, während man bei Mangansuperoxyd daraus 8 Chlor erhalten würde; der in der Praxis nöthige Ueberschuß von Salzsäure ist in dem ersten Falle mindestens eben so groß als in dem zweiten. Dies ist schon ein großer Nachtheil; es ist aber sehr zweifelhaft, ob die Kosten der Fällung mit Kalk, Filtration und Röstung nicht größer sind als diejenigen von frischem Braunstein, und keinesfalls können sie es mit der Weldon'schen Braunstein-Regeneration aufnehmen. Das Shanks'sche Verfahren ist deshalb auch nach kurzem Betriebe wieder aufgegeben worden.

Eine andere Regeneration des chromsauren Salzes wurde von Claus vorgeschlagen (Engl. Pat. Nr. 1054, 1867). Man soll die gemischte Lösung von Calciumchlorid und Chromchlorid in einem Flammofen mit Ziegelsohle eindampfen und bei starkem Luftzutritte etwas unter dem Schmelzpunkt des Chlorcalciums erhitzen (zwischen den Schmelzpunkten von Blei und Zink); Calciumchromat wird regenerirt, unter Abgabe von Chlor und Salzsäure. Letztere wird in einem Koksthurm ausgewaschen; ersteres, das mit Luft stark verdünnt ist, wird in anderen Thürmen durch in Wasser suspendirtes Kalkhydrat oder besser Magnesiahydrat absorbirt. Die hierbei entstehenden Hypochlorite werden entweder angewendet, um durch Salzsäure Chlor daraus zu gewinnen (bei Anwendung von Magnesia kann man das Chlormagnesium durch Erhitzen wieder in Magnesia und Salzsäure zerlegen) oder um Chromchlorid wieder in chromsaures Salz zu verwandeln, wobei jedoch sehr bald das Chromat mit einem großen Ueberschuß von Chlormagnesium gemengt sein würde. — Das Eindampfen der sauren Lösungen in einem Flammofen und die vollständige Oxydation zu Chromat dürften schwer auszuführen sein.

Fitzgerald (Engl. Pat. Nr. 5542, 1886 und 5995, 1889) will die Lösungen von Chromoxydsalz durch Elektrolyse zu Chromsäure regeneriren.

Mond und Hargreaves (vorl. Schutz, Nr. 1312, 1870) wollen Salzsäure mit Luft über Magnesiumchromat leiten u. s. w.

Chlor aus Salzsäure und Mennige.

Robinson (Engl. Pat. Nr. 88, 1830; nur vorläufiger Schutz) will durch Behandlung von Mennige mit Salzsäure Chlor darstellen, das Chlorblei dann durch kohlensaures Ammoniak in Carbonat umwandeln und dieses als Bleiweiß verwenden oder durch Erhitzen bei Luftzutritt in Mennige zurückverwandeln. — Dieses Verfahren ist unbrauchbar, und zwar aus vielen Gründen. Bei der Reaction $Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + 4H_2O + Cl_2$ wird schon theoretisch nur ein Viertel des Chlorwasserstoffs in freies Chlor umgewandelt. Der hohe Preis des Bleis, sein hohes Atomgewicht, die schwierige und theure Zurückverwandlung in Mennige sind weitere Uebelstände. Selbst als Bleiweißverfahren wird es viel zu theuer kommen.

Chlor aus Salzsäure durch atmosphärischen Sauerstoff.

Diese Verfahren sind zum Theil Vorläufer desjenigen von Deacon (S. 333 ff.). Das erste derselben ist das von Oxland 1840 patentirte (Nr. 10 528), wobei HCl mit Luft gemengt durch glühenden Bimsstein geleitet und aus den abgekühlten Gasen die unveränderte Salzsäure durch Wasser ausgewaschen wird.

Jullion (Pat. Nr. 11 425, 1846) leitet Salzsäure und Sauerstoffgas durch erhitzten Platinschwamm und wäscht das Chlorgas mit Wasser. Binks (Nr. 1563, 1860; nur vorläufiger Schutz) will Salzsäure durch Luftsauerstoff bei hoher Temperatur in Gegenwart von Substanzen zersetzen, welche zwar das Wasser, aber nicht das Chlor zurückhalten. Als Nr. 1496, 1862 erhält er noch einmal vorläufigen Schutz für dieses Verfahren mit einigen Modificationen, namentlich mit Zufügung von concentrirter Schwefelsäure; noch einmal als Nr. 3085, 1862, ohne daß man eine Neuerung sähe. Sequeville nimmt unter Nr. 1831, 1865 ebenfalls nur vorläufigen Schutz für eine Methode, durch trockene Salzsäure und Luft, welche über glühenden Bimsstein geleitet werden, Chlorgas zu erhalten; umgekehrt könne man durch eine Mischung von Chlor und Wasserdampf unter gleichen Umständen Salzsäure und Sauerstoffgas erhalten, welches letztere ihm Hauptsache zu sein scheint; das in beiden Fällen vorhandene Stickstoffgas solle über glühendes schwammförmiges Eisen geleitet werden, welches den Stickstoff absorbirt und beim Darüberleiten von Wasserstoff große Mengen von Ammoniak liefert (sic!).

Henderson (Engl. Pat. Nr. 3080, 1871) leitet ein Gemenge von Salzsäuregas und Luft über Ziegel oder Blöcke aus Eisenoxyd, welches durch ein wenig Thon plastisch gemacht worden ist, beide auf 200° erhitzt. Man kann auch erst die Salzsäure ohne Luft über das Oxyd leiten, bis es damit gesättigt ist, und dann erhitzte Luft eintreten lassen, welche das Eisen wieder oxydirt und Chlor frei macht. Das so gewonnene Chlor wird in rotirenden Cylindern mit feinem Kalkstaube in Berührung gebracht. Dieses Verfahren beruht auf derselben Reaction, wie die von Longmaid, Macfarlane und Königs (vergl. später unter Nr. II), fügt aber die constante Wirkung des Eisenoxyds hinzu, das nur als Träger der Reaction dient, und schließt sich mithin andererseits an die Verfahren mit Kupferchlorür und an diejenigen mit porösen glühenden indifferenten Körpern an, unter welchen es hier aufgezählt ist.

Weldon (Engl. Pat. Nr. 2170, 1871) leitet ein Gemisch von Salzsäuredampf und atmosphärischer Luft über mit Platinschwamm belegten Asbest oder einen anderen platinirten porösen Körper. Wigg (vorläufiger Schutz Nr. 1725, 1873) will zu ähnlichem Zwecke Bimsstein, Townsend (Nr. 3483, 1874 und Deutsch. Pat. Nr. 29 307) Mangan- und Magnesiaverbindungen anwenden.

Aubertin (Engl. Pat. Nr. 1181, 1871) will Salzsäure mit Luft gemengt über Chromoxyd leiten.

Eine allgemeine Untersuchung über die gegenseitige Einwirkung von Salzsäure und Sauerstoff bei Vorhandensein gewisser Metallverbindungen ist von Lamy angestellt worden (Bull. Soc. Chim. 1873, **20**,

2; Wagner's Jahresber. 1873, S. 269). Seine Resultate sind folgende: 1. Alle Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Chromverbindungen und alle Körper, welche auch nur Spuren dieser Verbindungen enthalten, wie Bimsstein, Porcellan, Kieselerde, Glas, geben stets einen Chlorgasstrom, wenn man sie erhitzt und ein Gemisch von Salzsäure mit Sauerstoff oder Luft darüber leitet; 2. die Ausbeute an Chlor im Vergleich zu der verwendeten Salzsäure richtet sich nach der Natur der activen Substanz, der Temperatur, der Zusammensetzung des Gasgemisches und der Geschwindigkeit des Gasstromes; 3. wendet man nicht direct Oxyde oder Chlorüre an, so findet Zersetzung der Metallsalze statt; Kupfersulfat giebt z. B. erst Oxyd und sodann Chlormetall; 4. die Menge des frei gemachten Oxydes oder des gebildeten Chlorürs ist äußerst gering gegenüber der Menge des erzeugten Chlorgases; 5. unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Chlorausbeute in dem Grade ab, als die Geschwindigkeit des Gasstromes zunimmt; 6. bei Anwendung von Kupfersalz ist die Ausbeute am größten bei einer Temperatur von etwa 440°. Bei diesem Hitzegrade und bei Gemengen von Salzsäure und Sauerstoff oder Luft, welche von 60 bis zu 4 Proc. Säure enthalten, variirt die Ausbeute an Chlor von 20 bis 95 (?) Procent. Bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers bildet sich kein Chlor; 7. bei sonst gleichen Bedingungen geben Mangan-Eisen- und Chromoxyd nur halb so viel Chlor wie Kupfer; aber bei schwacher Rothgluth oder nahe dem Schmelzpunkte des Glases beläuft sich die Ausbeute an Chlor auf 50 bis 75 Proc. Manganoxyd giebt mehr Chlor als Eisenoxyd; auch sind seine Chlorverbindungen weniger flüchtig; 8. gewöhnlicher Bimsstein giebt bei 350° kein Chlor, bei 440° 15 Proc., bei Rothgluth 30 Proc. Wenn mit Salzsäure von Eisen befreit, giebt er äußerst wenig Chlor; 9. Porcellan, anscheinend reine Kieselsäure, böhmisches Glas und Chloralkalien (unreine) liefern erst bei Glasschmelzhitze einige Procente Chlor unter Verflüchtigung von Chloreisen.

Die Verfahren, bei denen eine Oxydation des Salzsäurewasserstoffs durch atmosphärische Luft, stets in Gegenwart von anderen („Contact"-) Substanzen stattfindet, lassen sich nicht scharf trennen von denjenigen, wobei die Oxydation zuerst Manganoxyd ꝛc. betrifft, da zuweilen beide Reactionen hinter einander vorgenommen werden. Wir werden also auch diese combinirten Processe im Folgenden besprechen.

Weldon's und andere Magnesium-Manganitverfahren.

Dieses Verfahren (Engl. Pat. Nr. 2389, 1871; 317 und 2044, 1872) wurde von Weldon ausgearbeitet, um den seinem klassischen Braunsteinregenerationsverfahren mit Recht gemachten Vorwurf zu vermeiden, daß dabei zwei Drittel des Salzsäurechlors als Chlorcalcium verloren gehen und nur ein Drittel als freies Chlor erhalten wird. Es machte seiner Zeit großes Aufsehen; da aber die darauf gesetzten Erwartungen durchaus nicht erfüllt wurden, so sei für alle Einzelheiten auf die in der ersten Auflage, II, S. 833 bis 841, gegebene Beschreibung und Abbildungen verwiesen, und hier nur eine ganz kurze Erklärung des Verfahrens gegeben. Man sättigt saure Manganlaugen mit Magnesit und läßt die geklärte Lösung soweit verdampfen, als es angeht, ohne daß sich HCl ent-

wickelt, d. h. bis etwa 160°. Die Lösung wird nun in einem Flammofen weiter behandelt. Hier kommt das Gemisch von Manganchlorür und Magnesiumchlorid zur Trockne, wobei viel HCl mit ein wenig freiem Chlor entweicht, und mit Wasser zu Salzsäure condensirt wird. Der trockene Rückstand, bestehend aus $MnCl_2$, $MgCl_2$, MgO und MnO wird in einem zweiten Ofen im Luftstrom bei „Blutrothgluth" erhitzt, wobei freies Chlor mit ein wenig HCl entweicht, während Magnesiummanganit, $MgMnO_3$, zurückbleibt, in Form eines dichten, schwarzen Pulvers, übrigens immer noch überschüssige Basis enthaltend. Dieses wird nun ganz wie der gewöhnliche Weldon-Schlamm in steinernen Entwicklern mit Salzsäure behandelt, wobei Chlor frei wird und eine gemischte Lösung von $MgCl_2$ und $MnCl_2$ entsteht, die man mit Magnesia neutralisirt und von Neuem in den Kreislauf einführt. Man erhält also einen Theil des Chlors in concentrirtem, einen anderen in verdünntem Zustande, und gar keinen festen oder flüssigen Abfall.

In dieser Form zeigte sich das Verfahren sehr unvollkommen, und Weldon suchte es dadurch zu verbessern (Deutsch. Pat. Nr. 17 050; Engl. Pat. Nr. 222 und 964 bis 966, 1881), daß er die theilweise eingedampfte Lösung von Mangan- und Magnesiumchlorür mit festem Magnesiummanganit von früheren Operationen mischte, um beim Eintrocknen eine poröse Masse zu erzielen. Einen rotirenden Ofen dafür beschreibt das Deutsch. Pat. Nr. 27 137; das Engl. Pat. Nr. 4079 und 5868, 1883. Nach persönlichen Mittheilungen von Weldon an den Verfasser wurde dieses Verfahren nur darum nicht weiter verfolgt, weil es sich inzwischen herausgestellt hatte, daß das Mangan ganz unnöthig ist, und man mit Magnesia allein arbeiten kann; vergl. den Péchiney-Weldon-Proceß, in Nr. IV dieses Capitels.

Townsend (Engl. Pat. Nr. 3483, 1874) patentirte ein ganz ähnliches Verfahren.

Bückse (Engl. Pat. Nr. 16 320, 1894; Franz. Pat. Nr. 240 961; Mon. scient. 1895, p. 123) modificirt den Magnesiummanganitproceß durch Anwendung von verticalen, auf Rothgluth erhitzten Retorten, in welche das trockene Gemenge von 1 Aeq. $MnCl_2$ mit 0,8 Aeq. $MgCl_2$ mit noch 25 bis 30 Proc. Wasser oben eingeführt wird, ebenso wie ein Strom von Luft und überhitztem Wasserdampf, während unten das Salzsäuregas abgeführt und die Verbindung von MgO mit MnO_2 in porösen, in Salzsäure nicht ohne äußeres Erwärmen und ohne Rückstand löslichen Klumpen ausgetragen wird.

Das Verfahren von de Wilde und Reychler (Deutsch. Pat. Nr. 50 155, 51450, 53 749) wendet zwar auch Magnesium- und Manganverbindungen gleichzeitig an, hat aber auch wieder erhebliche Analogien mit dem Deacon-Verfahren, und läßt sich in der That fast ganz in einem gewöhnlichen Deacon-Apparate durchführen. Es beruht auf folgenden Thatsachen (nach einer Brochüre der Erfinder, Brüssel, Juli 1890, und Monit. scientif. 1890, p. 1109).

Wenn man gleiche Aequivalente folgender Körper zusammenschmilzt:

Bittersalz	$MgSO_4$, 7 H_2O
Krystallisirtes Magnesiumchlorid . .	$MgCl_2$, 6 H_2O
„ Manganchlorür . .	$MnCl_2$, 4 H_2O

und dann durch weiteres Erhitzen das Krystallwasser austreibt, so wird auch viel Salzsäure abgegeben und es hinterbleibt ein röthlich-graues, hartes, zerbrechliches, sehr hygroskopisches Gemisch von Magnesiumsulfat, Manganchlorür und Magnesiumoxychlorid, fast ganz wasserfrei. Wenn man nun dieses Gemisch in einer Muffel bei Luftzutritt auf Dunkelrothgluth erhitzt, so entweicht sowohl Salzsäure, wie Chlor, und es hinterbleibt ein schwarzes, poröses, consistentes Gemisch von wasserfreiem Magnesiumsulfat und Magnesiummanganit, $Mn_3O_8Mg_3$. Wenn man dieses auf etwa 425° erhitzt und einen Strom von Chlorwasserstoffgas durchleitet, so entweicht anfangs ein sehr regelmäßiger Strom von Chlor und Wasserdampf, dem sich später mehr und mehr unveränderter Chlorwasserstoff beimengt. Die Reaction ist:



$$Mn_3O_8Mg_3 + 16\,HCl = 3\,MgCl_2 + 3\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 4\,Cl.$$

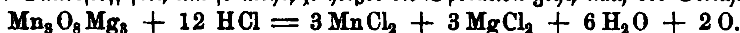
Das Magnesiumsulfat nimmt an der Reaction keinen Theil. Hier entwickelt sich also ein Viertel des Chlors, und zwar im concentrirten Zustande. Der Rückstand wird nun etwas höher erhitzt, etwa auf 525°, und ein trockener Luftstrom hindurchgeführt. Jetzt entwickelt sich von Neuem Chlor, aber verdünnt mit Luft:



$$3\,MgCl_2 + 3\,MnCl_2 + 8\,O = Mg_3Mn_3O_8 + 12\,Cl.$$

Das Magnesiummanganit ist also (in seiner Mischung mit dem unveränderten Magnesiumsulfat) wieder hergestellt; es wird von Neuem bei etwas niedrigerer Temperatur mit HCl, dann wieder mit Luft behandelt und so immer weiter.

Wenn während der Behandlung mit HCl die Temperatur zu hoch steigt, so wird Sauerstoff frei, um so mehr, je heißer die Operation geht, nach der Gleichung:



$$Mn_3O_8Mg_3 + 12\,HCl = 3\,MnCl_2 + 3\,MgCl_2 + 6\,H_2O + 2\,O.$$

Man soll mit einem Versuchsapparate, der 900 kg Masse enthielt, und eine Höhe von 2,30 m hatte, eine Zersetzung von 76 Proc. des HCl erreicht haben. Während der Oxydationsperiode enthält das Gas im Mittel 18 bis 20 Vol.-Proc. Chlor, und 1 bis 2 Vol.-Proc. HCl, letzteres in Folge der Luftfeuchtigkeit; späterhin wird das Gas schwächer. Mit 900 kg Masse kann man in 24 Stunden 150 kg Chlor darstellen. Um täglich 10 000 kg Chlor zu machen, müßte man 6000 kg Masse haben, während im Deacon-Apparat hierzu 30 000 kg Contactmasse nöthig sind.

Man verliere nur 6 Proc. der HCl; das nicht in Chlor verwandelte HCl erhalte man als Salzsäure von 19° B.

Bei diesem Verfahren würde man also gleich von vornherein eine Zersetzung von über 70 Proc. des HCl erreichen und dabei einen Theil des Chlors in ganz concentrirtem Zustande, aber auch den anderen in concentrirterem Zustande als bei dem Deacon-Verfahren erhalten.

Die Erfinder glauben, daß man mit denselben Anlagekosten, wie sie für einen Deacon-Apparat gebraucht werden (120 000 Mk. für 18 bis 20 Tonnen Chlorkalk die Woche), doppelt so viel Chlor produciren könne. Die Zersetzungsmasse ist lange nicht so empfindlich wie bei Deacon, und ihre eventuelle Erneuerung würde sehr wenig kosten. Sie glauben (allerdings ohne genauere Daten) 1000 kg Chlor zu folgendem Preise herstellen zu können:

1333 kg HCl-Gas	109 Frcs.
Kohlen, Arbeitslohn, Reparaturen . . .	47 „
	156 Frcs.

Dies würde für beinahe 3000 kg Chlorkalk genügen [doch nicht, da man ca. 10 Proc. des Chlors bei Umwandlung in Chlorkalk verliert].

Nach einem neuen Patente von de Wilde, Reychler und Hurter (Engl. Pat. Nr. 20 284, 1892) soll man das Zersetzungsgefäß durch Roste aus Thon oder Eisen in mehrere senkrecht über einander liegende Abtheilungen zerlegen, wobei das Gas oben ein- und unten abgeleitet wird. Das Zersetzungsmaterial wird vermittelst mit Thon bekleideter Mannlochthüren, die zu jeder Abtheilung führen, ohne Störung des Betriebs erneuert. Wenn man Luft und Säuregas gleichzeitig einführt, kann ein einziges Zersetzungsgefäß ausreichen; aber wenn man heiße Luft und HCl-Gas abwechselnd einführt, wendet man besser mehrere, abwechselnd zu benutzende Gefäße an.

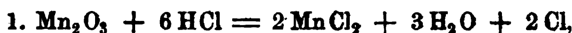
Chlor aus Salzsäure nach Umwandlung in Chlormagnesium, Chlorcalcium ꝛc.

Alle Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium ꝛc. lassen sich der Theorie nach auch auf Salzsäure anwenden, indem man diese z. B. auf Magnesia einwirken läßt, die ja später immer wieder regenerirt wird. Aber in der Praxis ist dies völlig unthunlich, wie sich namentlich bei der Durcharbeitung des Péchiney-Weldon-Verfahrens gezeigt hat; wenn man einmal freie Salzsäure hat, so ist es besser, diese nach den früher bekannten Verfahren zu verarbeiten; die neuen Verfahren können jedenfalls nur für Chloride angewendet werden, die als fast oder ganz werthlos anzusehen sind, wie Chlorcalcium von der Ammoniaksodafabrikation, den Staßfurter Chlormagnesiumlaugen ꝛc., und werden deshalb später beschrieben werden (III. und IV.).

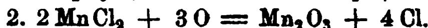
Chlor aus Manganchlorür und Sauerstoff.

Als Weldon seinen Magnesiachlorproceß (S. 487) ausarbeitete, erkannte er, daß das trockene Manganchlorür für sich allein durch Luftsauerstoff vollständig zersetzt und in Mn_2O_3 übergeführt werden kann. Dies war allerdings von Barrow schon längst patentirt worden (Engl. Pat. Nr. 485, 1856), vergl. auch Tessié du Motay's Engl. Pat. Nr. 470 und 2232, 1871; Weldon's englische Patente sind Nr. 4079 und 5868, 1883.

Wenn man neutrales Manganchlorür mit Vorsicht, d. h. bei Temperaturen unterhalb 200°, zur Trockniß abdampft, so wird es, entgegengesetzt den gewöhnlichen Angaben, nicht zersetzt, sondern liefert reines, trockenes $MnCl_2$. Erhitzt man dieses nun im Luftstrom auf dunkle Rothgluth, so entsteht Mn_2O_3 und freies Chlor. Um aber die Zersetzung vollständig zu machen, muß man die Masse durch Beimischung des gleichen Gewichtes vom Rückstand einer früheren Operation vor dem Schmelzen bewahren. Das erhaltene Mn_2O_3 giebt nun mit Salzsäure wieder Chlor und hinterläßt $MnCl_2$. Die Reactionen sind also folgende:



1. $Mn_2O_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_2 + 3\,H_2O + 2\,Cl$,



2. $2\,MnCl_2 + 3\,O = Mn_2O_3 + 4\,Cl$.

Somit wird alles Chlor der Salzsäure in Freiheit gesetzt, und zwar ein Drittel (nach Gleichung 1) im concentrirten Zustande, zwei Drittel (Gleichung 2) verdünnt mit Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff, also ähnlich wie Deacon-Chlor; aber das Gas ist reicher als bei diesem, nämlich 7 bis 8 Vol.-Proc. reines Chlor.

Dieses Verfahren ist der Theorie nach ja sehr schön, mußte aber in der Praxis scheitern. Das pulverige Mangansesquioxyd läßt sich nicht wie Braunstein oder Weldon-Schlamm behandeln, und wird durch die Salzsäure sehr unvollständig angegriffen. Um die so entstehenden, sehr sauren Laugen verwenden zu können, mußte man sie mit Manganhydroxydul neutralisiren, das aus Manganchlorür mit Kalk frisch gefällt war, wobei also doch Chlor als Chlorcalcium verloren ging. Ein zweiter Nachtheil ist der, daß das Gemisch von Manganchlorür und Manganoxyd zu zerreiblich ist. Was man auch für Mittel anwenden möge, um es in Klumpen zu formen, so fallen diese bei der Reaction der heißen Luft (die Temperatur ist etwa 700°) bald zu Pulver, und die Luft dringt nicht mehr hindurch. Auch eine sich um die Horizontalachse drehende Retorte erreichte den Zweck nicht, und so mußte man dieses Verfahren aufgeben, trotzdem es sich herausgestellt hatte, daß das Manganchlorür eines der durch Luft am leichtesten zersetzbaren Chloride ist (Gall, in Wurtz, Dict. de chim. 2. suppl. I, p. 1089).

Auch das Weldon-Péchiney'sche Chlormagnesiumverfahren war zur Anwendung auf Leblanc-Salzsäure bestimmt; da die Erfinder jedoch selbst bald einsahen, daß dies kaum rentiren würde, und es wesentlich auf Chlormagnesium aus Staßfurt oder aus der Meerwasserverarbeitung und der Kaliumchloratfabrikation anwenden wollten, so soll es erst später (bei Chlormagnesium) beschrieben werden.

Chlor aus Manganchlorür mit Eisenoxyd etc.

Macfarlane (Engl. Pat. Nr. 9234, 1884) will Manganchlorürlösung zur Trockne eindampfen, den Rückstand pulvern, mit 1 bis 4 Thln. Eisenoxyd mischen und in einer Muffel unter Umrühren und unter Einleitung von trockener Luft auf 400° erhitzen. Es entweicht Chlor mit etwas HCl; im Rückstand bleibt das Eisenoxyd mit MnO_2 oder Mn_2O_3. Wenn man diesen mit Salzsäure behandelt, so wird wieder Chlor frei und $MnCl_2$ zurückgebildet, während das Eisenoxyd nicht angegriffen wird.

Ziemlich ähnlich ist das Patent von Bramley (Engl. Pat. Nr. 8289, 1887); doch will dieser die mit Eisenoxyd gemischten Manganoxyde in der Eisen-(Stahl-)Fabrikation nutzbar machen.

Auch der Verein für chemische Industrie in Mainz patentirt etwas Aehnliches (Engl. Pat. Nr. 3322, 1886; vergl. bei Nr. V, unter Ammoniumchlorid); ebenso Burns (Engl. Pat. Nr. 15 488, 1886).

Chlor mittelst Eisenchlorür oder Eisenchlorid und Luft.

Thibierge (Engl. Pat. Nr. 2290, 1885) leitet getrocknetes Salzsäuregas über erhitztes Eisen und führt das entstehende Wasserstoffgas in einen Gasometer.

Das Eisenchlorür wird dann in demselben Gefäße der Wirkung eines trockenen Luftstromes ausgesetzt, und dadurch in Eisenoxyd und Chlor zersetzt. Dieselbe Reaction wird auch in dem Patente von Macfarlane von 1863 (s. d.) benutzt, und sie liegt auch denjenigen von Longmaid, Königs, Henderson u. A. zu Grunde.

Swindells und Nicholson (Engl. Pat. Nr. 390, 1852) wollen Sauerstoff, den sie nach dem Barytverfahren darstellen, mit oder ohne Mischung mit Luft durch erhitztes Manganchlorür oder Eisenchlorid leiten, und so Chlor darstellen.

Larkin und White (Engl. Pat. Nr. 3093, 1870) patentiren allgemein die Darstellung von Chlor durch Ueberleiten von trockener Luft über glühendes wasserfreies Magnesium- oder Eisenchlorid oder andere passende Metallchloride, und als continuirlichen Proceß diesen: einen Strom HCl über heißes Metalloxyd (oder Metall) zu leiten, und wenn dieses oberflächlich in Chlorid verwandelt ist, atmosphärische Luft durch dieselbe Kammer zu leiten, während das HCl inzwischen in eine zweite Kammer geht u. s. f. Ein weiteres Patent von Larkin, Leighton und White (Nr. 1518, 1871) fügt Anweisungen über die Darstellung des Eisenchlorids hinzu.

Mond's Nickeloxydverfahren.

Nach Mond's Engl. Pat. Nr. 8308, 1886 wird gasförmiger Chlorwasserstoff bei hoher Temperatur mit Nickeloxyd (die im Patente erwähnten Oxyde anderer Metalle sind anscheinend nie in wirkliche Anwendung gekommen) in Berührung gebracht, wobei Chlorid entsteht und Wasser fortgeht. Wenn man nun das Product der Reaction mit erhitzter Luft behandelt, so wird das ursprünglich vorhandene Oxyd regenerirt und Chlor frei gemacht. Das Nickeloxyd wird in Klumpen geformt, oder es wird Bimsstein mit Nickelchlorür im geschmolzenen Zustande oder in Lösung imprägnirt und durch Erhitzen im Luftstrom daraus NiO hergestellt. Diese Contactsubstanz kommt in irdene oder mit säurefestem Material gefütterte Gußeisenretorten, in denen sie ein für allemal bleibt. Hier wird dann abwechselnd ein Strom von erhitztem Salzsäuregas, dann ein solcher von heißer, trockener Luft, dann wieder HCl und so immer fort durchgeleitet. Angeblich werde hierbei das HCl vollständig in Chlor umgewandelt, und könne man verdünntere und unreinere Gase als beim Deacon-Verfahren anwenden. — Wenn diese Behauptung begründet gewesen wäre, so hätte das Mond'sche Verfahren dasjenige von Deacon sofort verdrängen müssen, vorausgesetzt, daß nicht der Verlust durch Verflüchtigung von Nickel und durch Unwirksamwerden der Contactsubstanz auf anderem Wege zu groß war, was bei dem hohen Preise des Nickels viel mehr als beim Kupfer ins Gewicht fällt. Jedenfalls ist dieses Verfahren nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen, und war wohl von Anfang an kaum für Leblanc-Salzsäure bestimmt, sondern ergab sich nur als eine Abzweigung der später zu besprechenden Verfahren für Darstellung von Chlor aus dem Chlorammonium der Ammoniaksodafabrikation. Von einer wirklichen Concurrenz desselben mit dem Deacon-Verfahren ist nie die Rede gewesen.

Denselben Anspruch, nämlich ein von HCl fast freies Chlorgas aus dem Gemische von Luft und HCl darzustellen, erhebt das Patent von Eschellmann (Deutsch. Pat. Nr. 44 109; Engl. Pat. mit Mond Nr. 17 273, 1887), wobei als Contactsubstanz ein Gemisch von Magnesia mit 5 bis 10 Proc. Chlornatrium oder Chlorkalium und 5 bis 10 Proc. Kaolin und eine Temperatur von 450 bis 550° angewendet wird; wir behandeln dieses später bei Chlorammonium. So viel steht fest, daß auch diese Contactsubstanz die Deacon'sche bis jetzt nicht verdrängt hat.

Chlordarstellung durch Salpetersäure und Nitrate.

Watt und Tebutt (Engl. Pat. Nr. 7531 und 7538, 1838) wollen Chlor erhalten, erst durch Erhitzen von Chlorblei mit Salpetersäure, dann aus Kochsalz und Salpetersäure, mit oder ohne Zusatz von Manganoxydul, Blei oder Chromsäure oder durch Erhitzen von Kochsalz mit salpetersaurem Baryt, Blei ꝛc.

Die Erhitzung von Kochsalz mit Salpetersäure kehrt wieder in dem Patente von Mac Dougal und Rawson (Nr. 12 333, 1848), das im Uebrigen von Entwickelung von Chlor durch Chromate handelt (S. 484). Hier treffen wir auch die Regeneration von Salpetersäure aus den niedrigeren Oxyden des Stickstoffs (gleichgiltig wie diese erhalten worden sind) durch Luft und Wasser.

Binks patentirte 1839 (Engl. Pat. Nr. 7963) die Darstellung von Chlor, indem man 4 Vol. salzsaures Gas mit 1 Vol. der durch Erhitzen von Chilisalpeter zur Rothgluth erzeugten Gase durch rothglühende Steinzeugröhren leitet; man erhält eine Mischung von Chlor, Stickstoff und Wasser, welche von unzersetzter Salzsäure durch Waschen mit Wasser befreit wird. Man soll auch in derselben Weise aus 1 Vol. HCl-Gas und 2 Vol. Kohlensäuregas Chlor, Kohlenoxyd und Wasser erhalten.

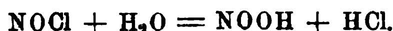
Dieses Patent trug gar keine Frucht, dagegen dasjenige von Dunlop (Nr. 11 624, vom 16. März 1847), welches schon Bd. I, S. 378 erwähnt worden ist, wobei Natronsalpeter mit Kochsalz und Schwefelsäure in eisernen Cylindern erhitzt, und das Gasgemenge zuerst durch Schwefelsäure (zur Absorption der Stickstoffsäuren) geleitet und dann von Salzsäure durch Waschen mit Wasser befreit wird, worauf das Chlor zur Verwendung frei bleibt. (Genau dasselbe wird elf Jahre später wieder von Roberts und Dale patentirt, Nr. 2242, 1858.) Dieses Verfahren ist viele Jahre hindurch in der Tennant'schen Fabrik zu Glasgow wirklich ausgeführt worden.

Das Verfahren von Dunlop, sowie die neueren Salpetersäure-Chlorverfahren, sind von mir in Gemeinschaft mit Pelet im Laboratorium durchgearbeitet worden, und ist im Folgenden auf diese Arbeit (Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 3) vielfach Bezug genommen. Da alle diese Verfahren sich auf die im Königswasser vorgehende Reaction stützen, so wurde zunächst dieses genau untersucht und gefunden, daß diese in der That nach der von H. Goldschmidt 1879 aufgestellten Gleichung vor sich geht:



$$3\,HCl + HNO_3 = H_2O + NOCl + Cl_2.$$

Das Nitrosylchlorid zerfällt in Berührung mit Wasser (oder Schwefelsäure) nach der Gleichung:

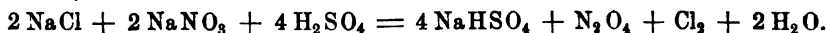


$$NOCl + H_2O = NOOH + HCl.$$

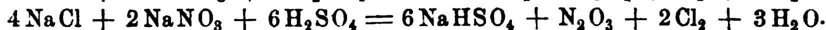
Diese Gleichungen drücken jedoch die Reaction nur in ihrem Gesammtbetrage und annähernd aus; in den einzelnen Stadien der Entwickelung ist das Verhältniß der Gase ein von dem obigen mehr oder weniger abweichendes.

Bei dem Dunlop'schen Verfahren wird also das Gemenge von Chlor und salpetrigen Gasen durch mäßig concentrirte Schwefelsäure geleitet, wobei das Chlor unverändert durchgeht und auf Chlorkalk verarbeitet wird, während die salpetrigen Gase mit der Schwefelsäure eine „Nitrose“ geben, deren Werth für die Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern ebenso groß wie derjenige der entsprechenden Menge von Salpetersäure ist. Der überschüssige Sauerstoff der letzteren ist also dazu verwendet worden, um den Wasserstoff der Salzsäure ohne Aufwand von Braunstein zu oxydiren und somit billiges Chlor zu erhalten, und zwar sämmtliches Chlor des Kochsalzes. Diesem Vortheile steht freilich der Nachtheil gegenüber, daß man bedeutend mehr Schwefelsäure als bei der gewöhnlichen Sulfatfabrikation braucht, daß die Fabrikation nur in geschlossenen Eisencylindern stattfinden kann, und daß der in diesen bleibende Rückstand von „Bisulfat“ einen viel geringeren Werth als normales Sulfat (heute an vielen Orten sogar gar keinen Werth) besitzt. Diese Umstände würden genügen, um die schließliche Aufgebung des Verfahrens selbst an seiner Ursprungsstätte zu erklären, selbst wenn nicht seine weitere Ausbreitung schon durch die Schwierigkeit einer weiteren Verwerthung der entstehenden Nitrose ihre Grenze gefunden hätte. Bei den früheren Preisverhältnissen für Braunstein und Chlorkalk scheint es immerhin in Glasgow längere Zeit lohnend gewesen zu sein (s. o.).

Die Reaction dieses Verfahrens ist in verschiedener Weise hingestellt worden, nämlich:



$$2\,NaCl + 2\,NaNO_3 + 4\,H_2SO_4 = 4\,NaHSO_4 + N_2O_4 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$



$$4\,NaCl + 2\,NaNO_3 + 6\,H_2SO_4 = 6\,NaHSO_4 + N_2O_3 + 2\,Cl_2 + 3\,H_2O.$$

Im ersteren Falle braucht man doppelt so viel Salpeter und ein Drittel mehr Schwefelsäure, um dieselbe Menge Chlor wie im zweiten Falle zu erzielen. Im Großen hat man wohl kaum die Verhältnisse nach der ersten Reaction angewendet, und hat wohl auch bei der zweiten nicht so viel Schwefelsäure genommen, um alles Natron in wirkliches Bisulfat umzuwandeln.

Bei unserer Laboratoriumsuntersuchung fanden wir, daß die Reaction im Wesentlichen nach folgender Gleichung stattfand:



$$3\,NaCl + NaNO_3 + 4\,H_2SO_4 = NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O + 4\,NaHSO_4,$$

also ganz wie beim Königswasser. Die Temperatur stieg bis 300°. Das NaCl konnte fast vollständig zersetzt werden; vom Chlor wurde erhalten im freien Zustande 66 bis 72 Proc., als Salzsäure 27,5 bis 32,7 Proc.; die Salpetersäure konnte mit geringem Verluste wiedergewonnen werden, theils als solche (15 bis 24 Proc.), theils als Nitrosylschwefelsäure (69,6 bis 75,8 Proc.).

Tessié du Motay (Bull. Soc. chim. **22**, 48; Wagner's Jahresber. 1874, S. 317) will die beim Erhitzen von Chlornatrium, Natriumnitrat und Schwefel-

säure auftretenden Gase durch Kupferchlorür leiten. Es bilden sich Kupferchlorid und Stickoxyd, das mit Wasserstoff gemengt durch dunkelrothglühenden platinirten Bimsstein in Ammoniak umgewandelt werden soll, während das Kupferchlorid durch Erhitzen auf 200 bis 300° in Chlor und Kupferchlorür gespalten wird.

Mit eigentlichem Königswasser beschäftigen sich die folgenden Patente.

Swindells und Nicholson (Engl. Pat. Nr. 390, 1852) erhitzen Salzsäure mit Salpetersäure und bringen die Dämpfe in Berührung mit Sauerstoff; bei Berührung mit Wasser entsteht Salpetersäure und Chlor geht fort.

Baggs und Simpson (Engl. Pat. Nr 2313, 1864) erzeugen Salzsäure und lassen diese in einem besonderen Gefäße mit Salpetersäure unter gelinder Erwärmung zusammenkommen. Das Gemenge von freiem Chlor und chlorsalpetriger Säure wird durch Schwefelsäure geleitet, welche die Stickstoffoxyde zurückhält, während das Chlor weiter geht, um in gewöhnlicher Weise benutzt zu werden. Die benutzte Schwefelsäure wird durch Verdünnung mit Wasser unter Umrühren denitrirt; die salpetrigen Gase werden durch atmosphärische Luft in Salpetersäure zurückverwandelt, die verdünnte Schwefelsäure durch Concentration ebenfalls wieder brauchbar gemacht. Ein weiteres Patent von Baggs (Nr. 3269, 1866) fügt nur die Erwähnung von Kühlvorrichtungen und anderes Selbstverständliche hinzu.

Das Verfahren von Wallis (D. R. P. Nr. 71095) besteht darin, daß man in eine mit Schwefelsäure beschickte „Zersetzungszelle" ein Gemisch von flüssiger Salzsäure und Salpetersäure eintreten läßt, am besten von unten, um gute Durchmischung zu erhalten. Zur Beförderung der Mischung in der Gasentwickelung kann man mechanische Mittel anwenden, und wenn die Gasentwickelung nachläßt, wird sie durch heiße Schwefelsäure wieder belebt. Auch kann man durch den Apparat gepreßte Luft durchleiten. Die Gase werden durch mit Schwefelsäure beschickte Vorlagen streichen gelassen, wo NOCl und N_2O_3 unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure zurückgehalten werden. Aus dem NOCl entsteht dabei HCl, das man wiedergewinnen kann; besser wendet man aber einen solchen Ueberschuß von Salpetersäure an, daß alle Salzsäure in Chlor übergeht. Das aus den Schwefelsäurevorlagen entweichende Gas wird zur Befreiung des Chlors von Salzsäure erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen und schließlich noch durch Chlornatrium von Spuren von salpetriger Säure befreit. Ein weiteres englisches Patent von Wallis, Nr. 13047, 1893, will Chlor durch die Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf concentrirte Lösung von Natriumnitrat oder festes Natriumnitrat darstellen und sonst wie oben verfahren.

Bei unserer Laboratoriumsuntersuchung (S. 493) zeigte es sich, daß die günstigste Temperatur für das Wallis-Verfahren 120° ist, wobei man 76,44 Proc. des Chlors im freien Zustande erhielt; Steigerung der Hitze nützte nichts. Der Rest wurde als HCl (jedenfalls durch Zersetzung von NOCl) gefunden. Von der Salpetersäure fand sich in der Schwefelsäure absorbirt 78,76 bis 61,64 Proc. als N_2O_3, 4,83 bis 4,25 als HNO_3, im Waschwasser 1,62 bis 0 Proc., in der Retorte geblieben 14,21 bis 34,29 Proc., insgesammt 99,42 bis 100,28 Proc.

Um womöglich diesen großen Rückstand von Salpetersäure zu beseitigen, wurde bei den folgenden Versuchen nach Beendigung der ersten Operation nochmals Schwefelsäure in die Retorte gegeben und dazu noch mehr Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure gesetzt, und zwar im Verhältniß 2:1; dann 2:2. Die Temperatur wurde nicht über 90°, einmal 96°, steigen gelassen. Man erhielt jetzt aus der Gesammtsalzsäure nicht mehr freies Chlor als früher (66 bis 69 Proc.), während in der Retorte ebensoviel Salpetersäure als früher blieb. Dies zu vermeiden gelang erst, als bei einem weiteren Versuche im zweiten Stadium nur Salzsäure zugeführt wurde; jetzt fand sich allerdings nur 0,46 Proc. Salpetersäure in der Retorte und 1,96 Proc. in der Schwefelsäure, neben 96,54 Proc. als N_2O_3. Von der Salzsäure wurde hier 64 Proc. in Chlor verwandelt.

Es hatte sich also herausgestellt, daß man auch hier durchaus nicht alle Salzsäure in Chlor umwandeln kann, trotzdem die wasseranziehende Kraft der Schwefelsäure die Reaction befördert, auch nicht bei Ueberschuß von Salpetersäure. Es geht hier wie bei Dunlop's Verfahren; anfangs entsteht NOCl und Cl_2; aus ersterem bildet sich in der vorgelegten Schwefelsäure SO_5NH und HCl. Später destillirt dann freie Salpetersäure über, die auf die Salzsäure in den Vorlagen wirkt und etwas mehr Chlor bildet.

Wenn man aber der Schwefelsäure in den Vorlagen gleich freie Salpetersäure beimengt, so ändert sich die Sache, denn jetzt trifft die bei der Spaltung des Nitrosylchlorids gebildete Salzsäure schon im Entstehungsmomente die nöthige Salpetersäure an und wird sofort zu Chlor oxydirt. Drei zu diesem Zwecke angestellte Versuche, bei denen man etwa ein Drittel soviel Salpetersäure, als in die Retorte kam, schon in den Schwefelsäurevorlagen zusetzte, bestätigten dies; denn jetzt konnte man 90 bis 95, und unter Anrechnung der in der Retorte zurückbleibenden Salzsäure sogar 97 Proc. des HCl in Chlor umwandeln. Man würde also im Großen eine so gut wie vollständige Zerlegung der Salzsäure erreichen können, wenn man die Salpetersäure, welche sich in der vorgelegten Säure condensirt, sich dort anhäufen läßt und die Säuren aus den Vorlagen nur nach längeren Perioden entfernt. Dies sollte ganz gut angehen, wenn man eine ganze Batterie von Schwefelsäurevorlagen anwendet, deren erste sich mit Salpetersäure beladen können, während die letzten immer noch N_2O_3 absorbiren können. Die ersten Vorlagen verwandeln also das Nitrosylchlorid durch die freie Salpetersäure in freies Chlor und SO_5NH.

Bei dem Verfahren von G. und E. Davis (Engl. Pat. Nr. 6416, 6698 und 6831, 1890) soll die Salpetersäure immer gleich regenerirt werden, und wird auch die Condensation von flüssiger Salzsäure ganz umgangen.

Man zersetzt Kochsalz mit Schwefelsäure, am besten in einem mechanischen Ofen, in dem aber die Verbrennungsgase vom Chlorwasserstoff getrennt bleiben. Auf diesen Ofen folgen mehrere mit Salpetersäure gespeiste, mit Bimsstein u. dgl. gefüllte Thürme, dann mit Schwefelsäure gespeiste Thürme, darauf ein Waschthurm mit Wasserspeisung und zuletzt ein Saugapparat, der die Gase durch den ganzen Apparat hindurchzieht. Das Salzsäuregas bildet beim Zusammentreffen mit der Salpetersäure in dem ersten Thurme Chlor und Nitrosylchlorür, das in einem zweiten und nöthigenfalls noch in einem dritten Salpetersäurethurme zersetzt

wird; die hierbei entstehenden nitrosen Gase werden durch gleichzeitig beigemengte Luft wieder zu Salpetersäure oxydirt, so daß diese schließlich nur als Sauerstoffüberträger auf das H des HCl dient. Beim weiteren Fortgehen streichen die Gase durch Schwefelsäure, welche die salpetrigen Gase zurückhält und das Chlor durchgehen läßt, das nöthigenfalls in dem letzten Thurme noch mit Wasser gewaschen wird.

Die Salpetersäure soll nicht über 1,40 specif. Gewicht stark sein, um das nöthige Reactionswasser zu liefern. Die aus den Absorptionsthürmen kommende Schwefelsäure soll zur Zersetzung des Kochwassers gebraucht werden.

Die Reactionen, welche hier vorgehen, können folgendermaßen formulirt werden:

1. $3 HCl + HNO_3 = 2 H_2O + NOCl + Cl_2$,
2. $NOCl + HNO_3 = N_2O_4 + HCl$,
3. $NOCl + H_2SO_4 = SO_5NH + HCl$,
4. $2 HCl + N_2O_4 = N_2O_3 + H_2O + Cl_2$,
5. $N_2O_3 + O + H_2O = 2 HNO_3$.

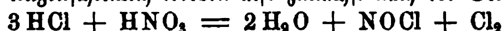
Bei unserer Laboratoriumsprüfung des Davis-Verfahrens stellte sich Folgendes heraus. Es ist entschieden nöthig, die Salpetersäurevorlagen warm zu halten (auf 80 bis 95°), sowie die Salpetersäure nicht unter 1,4 specif. Gew. anzuwenden und während der Arbeit einen Luftstrom durchzuleiten. Dann verläuft die Reaction wieder nach der beim Königswasser, S. 493, angeführten Gleichung. Man erhält dann ca. 75 Proc. des Chlors im freien Zustande, den Rest als HCl.

Das Nitrosylchlorür, das sich besonders in der ersten Vorlage bildet, wird durch die Wärme und den Gasstrom weiter fortgetrieben, wirkt aber nicht auf die Salpetersäure, oder aber regenerirt sich immer wieder in der Hitze. In Folge der höheren Temperatur wird auch etwas Salpetersäure als solche in die Schwefelsäure fortgerissen und reagirt in dieser auf die dort vorhandene, bezw. aus dem NOCl sich bildende Salzsäure, so daß man statt der nach der Gleichung zu erwartenden 66,7 bis auf 82,25 Proc. freies Chlor erhalten kann, dies jedoch nur in Gegenwart eines Luftstromes, der die aus dem Nitrosylchlorür entstehende salpetrige Säure weiter oxydirt.

Ein anderes Verfahren ist das von Taylor. Sein Engl. Pat. Nr. 13 025, 1884, schreibt Folgendes vor. Das Salzsäuregas aus einem Sulfatofen wird in einen Thurm geleitet, in dem kalte, starke Salpetersäure herabfließt. Dort bilden sich Cl, NOCl und ein wenig N_2O_3 und N_2O_4. Das Gasgemenge wird in concentrirte Schwefelsäure geleitet, wo die Stickstoffoxyde absorbirt werden, das NOCl unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salzsäure. Das hier entweichende Gemenge von HCl und Cl wird wiederum durch Salpetersäure geleitet und die Producte wieder durch Schwefelsäure absorbirt, und man wiederholt dies so lange, bis fast reines Chlor entstanden ist. Die aus der Schwefelsäure entstandene Nitrose wird durch Wasser unter Durchleitung eines starken Luftstroms denitrirt, die entweichenden Gase werden in Wasser geleitet und regeneriren dort die Salpetersäure. Die in der Schwefelsäure zurückbleibende Salpetersäure kann durch Destillation gewonnen werden.

Wie man sieht, ähnelt das Verfahren von Taylor sehr dem (später patentirten) von Davis; die Hauptunterschiede sind, daß auf der einen Seite Taylor die Reaction durch öftere Wiederholung der Behandlung mit Salpetersäure nach dem Austritt der Gase aus der Schwefelsäure vollständiger zu machen sucht (was freilich nicht nur den Apparat complicirt, sondern auch die Verwendung und Regenerirung viel größerer Mengen von Schwefelsäure erheischt); andererseits zieht Davis auch noch die Einwirkung von Luft schon während der ganzen Operation hinzu und nimmt an, daß die Regeneration der Salpetersäure sich dadurch continuirlich an Ort und Stelle vollzieht, während Taylor diese Regeneration einer besonderen Behandlung der im Processe verwendeten Schwefelsäure überweist.

Bei unseren Laboratoriumsversuchen fanden wir es am besten, drei Vorlagen mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. anzuwenden, die auf 80° gehalten wurden, und zwischen diese immer je eine Waschflasche mit Schwefelsäure einzuschalten; zuletzt kamen dann wieder Flaschen mit Schwefelsäure. Bei Abrechnung des in der Retorte und der Salpetersäure verbliebenen Chlors würden wir auf 96,53 Proc. HCl als Chlor und nur 3,47 Proc. unzersetzte HCl gekommen sein. Augenscheinlich werden also zunächst nach der Gleichung:



$$3\,HCl + HNO_3 = 2\,H_2O + NOCl + Cl_2$$

zwei Drittel des Chlors = 66,67 Proc. sofort frei. Das NOCl giebt mit der Schwefelsäure das letzte Drittel wieder als HCl ab, die bei dem zweiten Durchgange durch Salpetersäure wieder $^2/_3$, also 22,22 Proc. als freies Chlor abgiebt. 11,11 Proc. kommen wieder in Form von NOCl in den dritten Salpetersäureapparat und geben hier wieder $^2/_3$, also 7,41 Proc. als freies Chlor ab. Wir kommen also zusammen bei drei Passagen auf 96,30 Proc., was mit der obigen Rechnung fast genau stimmt.

Wie man sieht, ist das Verfahren von Taylor ein sehr rationell erdachtes, doch nur unter der (vom Erfinder nicht angegebenen) Bedingung, daß die Salpetersäure erhitzt wird. Es ist vor einigen Jahren im Großen versucht, aber wieder eingestellt worden. Möglicherweise kann der Mißerfolg gerade daran liegen, daß man die Salpetersäure nicht erhitzte; vielleicht auch daran, daß bei dem Sulfatofengase zu viel Feuchtigkeit war und daher die Salpetersäure sich zu sehr verdünnte. Daß letzteres vom Uebel ist, haben unsere Versuche mit dem Verfahren von Davis gezeigt. Auch braucht man bei Taylor's Verfahren sehr viel Schwefelsäure, aus der die Salpetersäure durch eine besondere Operation regenerirt werden muß. Endlich mag auch die große Complicirtheit des Apparates ihn praktisch unhandlich gemacht haben, und Geduld und Geld mögen ausgegangen sein, ehe dieses sonst viel versprechende Verfahren im Großen genügend durchgearbeitet war.

Vogt und Scott beschreiben in ihrem englischen Patente, Nr. 12074, 1893 (Deutsch. Pat. Nr. 73962), folgendes Verfahren. Die von einer früheren Operation herrührende verdünnte Schwefelsäure wird in einem Schalenapparate concentrirt und aus der letzten Schale in einen Behälter fließen gelassen. Aus diesem ergießt sie sich in eine horizontale oder schwach geneigte Röhre, der entlang sie im Zickzack fließt. Auf der Oberfläche der concentrirten Schwefelsäure fließt

ein Strom Salpetersäure in der Art, daß die beiden Säuren sich nicht mischen. Ebenfalls von oben her kommt ein Strom von Salzsäuregas, so daß alle drei Säuren in derselben Richtung gehen. Der Apparat wird auf 125° erhitzt, wobei die Reaction vor sich geht, dessen gasförmige Producte in einen Schwefelsäurethurm geführt werden, wo die Stickstoffoxyde zurückgehalten werden; in einem zweiten Thurme wird die Salzsäure durch Wasser zurückgehalten, so daß nur noch Chlor übrig bleibt. Das unten aus dem Rohre ausfließende Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure kann noch hinreichend concentrirt für eine zweite Operation sein; wenn aber die Schwefelsäure zu verdünnt ist, so wird sie, wie erwähnt, in einem Schalenapparate wieder auf die nöthige Concentration gebracht.

Der in meinem Laboratorium zur Prüfung des Verfahrens angewendete Versuchsapparat bestand aus einem 75 cm langen Glasrohre, daß in einem Chlorcalciumbade ein wenig geneigt lag, mit den beiden Enden aus dem Bade herausragend. Das obere Ende war mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen; durch eine der Oeffnungen ging der Hals einer Retorte, in der aus Kochsalz und Schwefelsäure HCl entwickelt wurde; durch die anderen beiden Oeffnungen Hahntrichter für Schwefelsäure und Salpetersäure. Das untere Ende des langen Glasrohres war ausgezogen und führte zunächst in eine Sammelvorlage für die abfließende Säure in der Art, daß die Gase nicht durch die letztere hindurchstreichen konnten; darauf wieder zu drei Flaschen mit Schwefelsäure, zwei mit Wasser und drei mit Jodkaliumlösung. Die Versuche waren hier sehr erschwert, namentlich durch die unvermeidlich anzuwendenden Kautschukdichtungen am oberen und unteren Ende, welche von den heißen Gasen schnell angegriffen wurden.

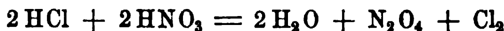
In zwei Versuchen erhielten wir A: 81,78 Proc. HCl als freies Chlor, 9,41 Proc. unverändert und B: 84,21 Proc. als freies Chlor, 11,32 Proc. unverändert im Waschwasser; in beiden Fällen noch 1 Proc. in der Salpetersäure. Unter Berücksichtigung des in der Retorte unzersetzt gebliebenen Salzes waren also von dem wirklich entwickelten HCl 85 Proc. in Chlor umgewandelt worden. Die Salpetersäure fand sich zum größeren Theile in dem aus dem Rohre abfließenden Säuregemisch, nämlich 1,88 bis 0,80 Proc. als SO_5NH, 64,26 bis 68,11 Proc. als HNO_3. Es war also ein sehr großer Ueberschuß von Salpetersäure im Vergleich zur Salzsäure vorhanden. In der Absorptionssäure fand sich ferner 13,76 bis 20,29 Proc. als SO_5NH und 13,02 bis 7,65 als HNO_3. Der Verlust an Salpetersäure in Form von nicht absorbirbaren Verbindungen war hier größer als bei den früheren Versuchen, nämlich 7,0 bis 3,35 Proc., während wir sonst (außer bei einigen der Versuche nach Dunlop) kaum 1 Proc. verloren hatten. Wie viel dieses Verlustes durch den Angriff des Kautschuks veranlaßt war, können wir natürlich nicht sagen.

Augenscheinlich waren auch hier zunächst $^2/_3$ des Chlors als solches und $^1/_3$ als NOCl entwichen, und hatte letzteres in der vorgelegten Schwefelsäure noch theilweise mit der dort anlangenden Salpetersäure reagirt.

Die Ausbeute an freiem Chlor ist bei diesem Verfahren sehr günstig zu nennen, und der Zersetzungsapparat ist einfach; sehr günstig ist auch die con-

tinuirliche Arbeit. Aber der vermuthlich durch die hohe Temperatur hervorgerufene schließliche Verlust von Salpetersäure ist bedenklich (falls nicht durch den Kautschuk verursacht), und die Wiedergewinnung der mit der abfließenden, jetzt verdünnten Schwefelsäure gemischten großen Mengen von Salpetersäure auch nicht eine ganz leichte Sache. Freilich wird in diesem Falle der Laboratoriumsapparat die Arbeit im Großen kaum in maßgebender Weise nachahmen können; bei letzterer wird es vielleicht gelingen, die Salpetersäure länger im Contact mit der heißen Schwefelsäure zu halten und dabei besser auszunutzen; oder aber dies durch gründlichere Berührung mit dem Strome von Salzsäuregas zu thun.

Nach dem Verfahren von Donald (Deutsch. Pat. Nr. 45 104; Engl. Pat. Nr. 62, 1887) wird das aus dem Sulfatofen kommende Salzsäuregas getrocknet, indem man es vermittelst eines Gebläses durch Schwefelsäure streichen läßt; dann streicht es durch ein auf 0° gehaltenes Gefäß, das eine Mischung von starker Schwefelsäure und Salpetersäure enthält, wo die Reaction:



$$2\,HCl + 2\,HNO_3 = 2\,H_2O + N_2O_4 + Cl_2$$

vor sich gehen soll, während die Schwefelsäure das bei der Reaction gebildete Wasser zurückhält. Die entweichenden Gase sollen nicht über 30° warm sein; sie werden wieder vermittelst eines Gebläses durch verdünnte Salpetersäure geleitet, welche die Stickstoffoxyde zurückhält und zu Salpetersäure oxydirt; hier wird zur Oxydation der niederen Stickstoffoxyde ein Luftstrom eingeleitet; die erste dieser Vorlagen wird erhitzt, die zweite auf 0° abgekühlt. Beide sind durch ein hohes, mit vielen Kugeln versehenes Bogenrohr mit Wasserspeisung verbunden. Die hier nicht in HNO_3 umgewandelten Stickstoffoxyde werden zuletzt in Schwefelsäure zurückgehalten.

Das Verfahren unterscheidet sich also von demjenigen von Wallis dadurch, daß bei diesem flüssige Salzsäure und Salpetersäure gemischt in Schwefelsäure einfließen, während bei Donald gasförmige Salzsäure auf ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt (bei Davis und bei Taylor wirkt die gasförmige Salzsäure zunächst nur auf Salpetersäure und erst später, indirect, auf das in den Schwefelsäurevorlagen sich bildende Gemenge von HNO_3 und H_2SO_4). Von dem Verfahren von Vogt und Scott unterscheidet sich Donald's Verfahren erstens durch die Reactionstemperatur (0° gegenüber 125°) und zweitens dadurch, daß bei Vogt und Scott die Mischung von Salpetersäure mit der darunter wegfließenden Schwefelsäure gerade möglichst vermieden werden soll. Das Arbeiten bei 0° wird im Großen übrigens recht erhebliche Kosten verursachen.

In einem weiteren Patente (Deutsch. Pat. Nr. 57 122; Engl. Pat. Nr. 5488, 1890) schreibt Donald vor, den Strom von HCl-Gas in zwei gleiche Theile zu theilen, das Gas zu trocknen und den einen Strom durch ein Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäure zu leiten, welches etwa bei 0° gehalten wird. Hier soll ein Gemisch von Chlor und N_2O_4 entweichen, welches weiter gekühlt und, mit dem anderen Strome von HCl gemischt, durch verdünnte Salpetersäure geleitet wird, welche alles N_2O_4 und HNO_3 absorbirt, während fast reines Chlor entweicht, das weiter durch Salpetersäure und schließlich durch

Schwefelsäure geleitet wird. Um die dabei entstehende salpetrige Säure zu oxydiren, soll man an einer passenden Stelle einen Luftstrom einführen.

Zur Prüfung des Verfahrens stellten wir zunächst Vorversuche an, nur um zu sehen, wie viel trockenes HCl-Gas durch ein Gemisch von starker Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt wird, und fanden, daß über 90 Proc. in freies Chlor verwandelt werden, natürlich unter entsprechender Reduction von Salpetersäure.

Nun wurden zwei Versuche möglichst nach der Vorschrift des ersten Patents gemacht; nur wurden bei dem ersten die Salpetersäurevorlagen bei gewöhnlicher Temperatur gehalten. Wir fanden hier 38,6 Proc. freies Chlor, 3,9 Proc. als HCl entweichend, 64,5 Proc. in der Salpetersäure aufgelöst (als Cl und HCl). Die mit der Schwefelsäure anfangs gemengte Salpetersäure war vollständig in Nitrose umgewandelt, in den Vorlagen aber umgekehrt als HNO_3 vorhanden, da hier das Chlor seine oxydirende Wirkung ausgeübt hatte. Bei dem nächsten Versuche wurde die vorgelegte Salpetersäure heiß gehalten, und jetzt konnten wir nach Abzug des unzersetzt gebliebenen Kochsalzes 94,9 Proc. des HCl als freies Chlor (davon 2,53 Proc. in der Salpetersäure) und nur 5,1 Proc. als unverändertes HCl erhalten. Von der Salpetersäure blieb bei der Schwefelsäure 16,8 Proc. als SO_5NH, 18,15 Proc. als HNO_3; 48,4 Proc. in den Salpetersäurevorlagen, 12,8 als SO_5NH und 2,2 Proc. als HNO_3 in der zuletzt vorgeschlagenen Schwefelsäure; Verlust 1,65 Proc.

Das Verfahren hat mithin gute Resultate ergeben; es ist ganz unnöthig, bei 0° zu arbeiten, und die Vorlagen sollten sogar erhitzt werden, um das Chlor auszutreiben. Aber die Regeneration der Salpetersäure zu starker Säure aus den verschiedenen Theilen des Apparates wird Umstände machen und die Menge der anzuwendenden und wieder zu concentrirenden Schwefelsäure ist ebenfalls eine bedeutende.

Nach dem 26. Alkali Report, p. 43, war das Donald-Verfahren nach 18monatlichen Versuchen in einer Fabrik in Widnes aufgegeben worden, doch glaubte man, daß es sich bei passender Abänderung bewähren könne. Nach dem 30. Bericht (für 1893), S. 12, waren auch die weiteren Versuche aufgegeben worden.

Das Verfahren des Vereins chemischer Fabriken (Deutsch. Pat. Nr. 78348) ist denjenigen von Vogt und Scott und von Donald sehr ähnlich. Sie bringen ebenfalls Salzsäuregas (aus dem Sulfatofen) in Berührung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure („Mischsäure"). Dabei soll nach diesem Patente, wenn kein Druck stattfindet, die Reaction fast vollständig nach der Gleichung:



$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + 2Cl + 2H_2O$$

vor sich gehen; findet aber Druck statt, so entstehen angeblich auch N_2O_3, NO_2Cl [die beide in Gasform gar nicht existenzfähig sind!] und N_2O_4. Angeblich gingen N_2O_4 und NO_2Cl unzersetzt durch concentrirte Schwefelsäure, zum Theil auch durch Wasser hindurch [dies ist durchaus unrichtig!] und entstehen dadurch Verluste. Man verwendet also Druck, indem man die Mischsäure in steinernen, thurmartigen, mit säurebeständigen Brocken-Apparaten herunterfließen läßt, wo

sie dem Salzsäuregase begegnet. In einem ähnlichen, aus Blei bestehenden Apparate werden die in dem ersten gebildeten Gase mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und dadurch das NOCl zerlegt, und ein dritter, wieder aus Thon bestehender Apparat, der mit Wasser berieselt wird, dient zur Regeneration der Salpetersäure aus N_2O_3. Die weitere Behandlung möge man in der Patentbeschreibung (z. B. Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 29) nachlesen.

Brand (Engl. Pat. Nr. 11040, 1893) will trockenes HCl aus wässeriger Salzsäure durch Schwefelsäure austreiben und durch eine Reihe von Gefäßen treiben, in denen sich ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure befindet; das sich entwickelnde Gemisch von NOCl und Cl wird durch Schwefelsäure geleitet und somit in „Nitrose“ und freies Chlor gespalten. [Wo steckt hier das Neue?]

Sadler und Wilson (Engl. Pat. Nr. 15866, 1894) patentiren nochmals die Darstellung von Chlor aus einem Gemische von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, ohne irgend wesentliche Verbesserungen anzuführen.

Regenerirung der Salpetersäure aus der Nitrose.

Wie wir gesehen haben, muß bei allen Verfahren zur Darstellung von Chlor durch Salpetersäure eine erhebliche Menge von Schwefelsäure angewendet werden, welche einen großen Theil der Salpetersäure, umgewandelt in Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH, zurückhält, also eine sogenannte „Nitrose“ bildet. Diese Verfahren sind mithin technisch nur denkbar, wenn die Nitrose wieder verwerthet wird. Bei dem Verfahren von Dunlop geschah dies ausschließlich zur Speisung von Schwefelsäurekammern, was aber selbst in jener damals größten Schwefelsäurefabrik der Welt (Tennants in Glasgow) dem Verfahren eine verhältnißmäßig sehr geringe Ausdehnung zuwies. Industriell kann ein solches Chlorverfahren nur werden, wenn die dabei gebildete Nitrose so „denitrirt“ wird, daß sie wieder in Salpetersäure und Schwefelsäure zerlegt wird, und zwar ohne irgend größeren Verlust an ersterer; von der Schwefelsäure, wird ja hierbei kaum etwas verloren gehen, aber sie muß immer wieder concentrirt werden, namentlich da sie bei der Denitrirung mehr oder weniger stark verdünnt wird.

Um über diese Frage einige Aufklärung zu erlangen, stellte ich (mit Pelet) eine Reihe von Versuchen an, die der Wichtigkeit der Sache wegen etwas näher beschrieben werden sollen.

Wir verwendeten zu jedem Versuche 20 ccm einer Nitrose, die das Aequivalent von 3,610 g HNO_3 als N_2O_3 enthielten, und denitrirten sie durch Eintropfenlassen von 30 ccm Wasser, unter Erhitzung des (mit eingeschliffenem Hahntrichter versehenen) Kolbens von außen; während der Versuche wurde stets ein Luftstrom durch den ganzen Apparat gesogen. Die Denitrirung war dabei ziemlich ungleich und nie ganz vollständig, da immer Salpetersäure zurückblieb. Im Großen kommt man übrigens sogar mit einer erheblich geringeren als der von uns angewendeten Menge von Wasser aus, falls diese als Dampf eingeblasen wird. Man kann dabei eine Nitrose so gut wie vollständig in Bezug auf ihren Gehalt an SO_5NH denitriren, ohne sie auf mehr als 66 Proc. H_2SO_4

zu verdünnen, doch bleibt auch hier die wirkliche Salpetersäure zum Theil zurück. Bei unseren Versuchen kam es aber gar nicht hierauf, sondern nur darauf an, was aus den entweichenden Stickoxyden wird.

Zunächst kamen zwei Versuche, bei denen kein Wasser, sondern nur eine leere Flasche vorgeschlagen wurde, und darauf drei Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure; erst dann kamen zwei Flaschen mit Wasser und eine mit Chamäleon (zur Zurückhaltung von NO). Folgendes waren die Ergebnisse, alle (wie in diesem ganzen Aufsatze) ausgedrückt in Procenten der angewendeten HNO_3:

	A		B	
	N_2O_3	HNO_3	N_2O_3	HNO_3
In dem Entwickelungskolben bleibt	0	20,90	0	5,74
In den leeren Vorlagen. . . .	0	24,68	0	21,94
In der vorgelegten Schwefelsäure .	25,23	25,90	52,70	16,63
Im Wasser	0	9,93	0	0,64
Im Chamäleon	0	0	0	0
Insgesammt	25,23	72,41	52,70	44,95
„ beide Säuren . . .	—	97,64	—	97,65

Durch Luft allein wurde also ein großer Theil der nitrosen Gase nicht oxydirt, das eine Mal (berechnet auf die wirklich ausgetriebene Menge) 32 Proc., das andere Mal sogar 56 Proc.; auch dies zeigt, daß jedenfalls auf die mehr oder weniger vollkommene Mischung mit Luft viel ankommt. Größeres Interesse haben aber folgende Versuche, bei denen, wie man dies in der Praxis ja immer thun wird, die Regeneration der Salpetersäure aus den nitrosen Gasen durch Luft und Wasser geschah. Hier werden nach dem Entwickelungsballon vorgelegt: zwei leere Flaschen, in Eis stehend; sechs mit Wasser beschickte Vorlagen und zuletzt zwei Vorlagen mit Chamäleonlösung; bei dem letzten Versuche auch noch ein Glasperlenrohr mit Chamäleon. Die Luft konnte an drei Stellen seitlich eintreten. Wir führen die drei ersten Wasservorlagen einzeln, die drei letzten, in denen sehr wenig condensirt wurde, zusammen auf.

	A		B		C	
	N_2O_3	HNO_3	N_2O_3	HNO_3	N_2O_3	HNO_3
Geblieben im Kolben. .	—	1,55	—	26,20	—	6,57
In den leeren Vorlagen .	0,55	51,15	0	13,43	0	29,09
In der						
1. Wasservorlage . .	2,77	30,38	0,02	43,91	0,69	46,96
2. „ . .	0,41	6,69	0,69	7,99	0,20	7,20
3. „ . .	0,41	1,44	0,28	0,67	0	2,55
4. bis 6. „ . .	0	0,69	0	0,63	0	1,16
Im Chamäleon . . .	—	2,73	—	4,20	—	3,88
Insgesammt	—	98,15	—	98,29	—	98,30

Diese Zahlen lassen sich folgendermaßen interpretiren. Der Gesammtverlust an Salpetersäure betrug stets unter 2 Proc. und wird größtentheils auf Experi-

mentir- und Analysenfehler kommen, sowie auf solches NO, welches im Chamäleon nicht vollständig zurückgehalten wurde. In diesem fanden sich 3 bis 4 Proc. der Salpetersäure vor, welche dahin als unoxydirte Gase, vermuthlich größtentheils als NO gelangt war. Beides zusammengenommen, betrug der Verlust an nicht regenerirter Säure 4,58—5,91—5,58 Proc., ohne Berücksichtigung der nicht ausgetriebenen Salpetersäure, welche diese Beträge etwas vergrößern würde. Merkwürdigerweise stehen übrigens auch so die Verluste in Form von nicht regenerirten Säuren im Verhältnisse zu der doch mit gleichen Mengen vorgenommenen Vollkommenheit der Denitrirung. Bei A ist am wenigsten Salpetersäure im Kolben zurückgeblieben und am wenigsten bei der Regeneration verloren, bei B haben wir für beides das Maximum, C steht in der Mitte. Vielleicht hängt dies mit der verschiedenen Schnelligkeit des Wasserzusatzes oder der Art der Erhitzung zusammen, was jetzt nicht mehr zu ermitteln ist.

Von den in den Vorlagen condensirten Säuren ist der weitaus größte Theil zu Salpetersäure regenerirt. Wir müssen, um ein richtiges Bild zu erhalten, die hier erhaltenen Zahlen sofort auf die wirklich ausgetriebene Säure umrechnen und erhalten dann von dieser regenerirt:

	als N_2O_3 Proc.	als HNO_3 Proc.	Zusammen Proc.
Bei A	4,20	91,77	95,97
„ B	1,35	90,29	91,64
„ C	0,95	93,15	94,10

Auch hier zeigt sich Versuch bei B als der schlechteste und darf wohl, da die Arbeit hier augenscheinlich unvollkommener war, ausgeschaltet werden. Wir dürfen also sagen, daß wir 94 bis 96 Proc. der ausgetriebenen Salpetersäure regenerirt haben, und zwar 92 bis 93 Proc. davon zu HNO_3, den Rest zu N_2O_3. Auch im Großen sollen bei Anwendung von „Plattenthürmen", begleitet von einigen gewöhnlichen Thonflaschen, ebenso gute oder noch bessere Resultate erzielt werden. Zu bemerken ist noch, daß von obigen Mengen über neun Zehntel in der leeren Vorlage und den beiden ersten Wasservorlagen erhalten wurden.

Diese Verluste dürfen als erträglich bezeichnet werden und würden an sich die Anwendung der Salpetersäure zur Chlorfabrikation keinesfalls verhindern. Ohne Frage kann man bei diesem Verfahren auch aus der Salzsäure viel mehr Chlor als bei jedem anderen bisher im Großen ausgeübten Verfahren darstellen. Ich möchte mich aber in Bezug hierauf dagegen verwahren, als ob ich meinte, daß die hier mitgetheilten Resultate mit den in der Großpraxis erhaltenen oder zu erwartenden identisch sein werden. Nicht einmal so weit möchte ich gehen, anzunehmen, daß unsere Untersuchungen mit irgend welcher Bestimmtheit gestatten, eine Auswahl unter den besprochenen Verfahren für die Praxis zu treffen; sie können wohl Material hierzu liefern, das aber mit aller Vorsicht benutzt werden muß, da doch unsere Laboratoriumsversuche unmöglich allen Bedingungen der Technik entspechen konnten. Noch viel weniger können und sollen unsere Untersuchungen etwas über die constructiven Schwierigkeiten aussagen, welche bei den verschiedenen Verfahren zu überwinden sind.

Chlor mit Hülfe von Salpetersäure und Braunstein.

Schlösing (Compt. rend. 55, 284; Wagner's Jahresber. 1862, S. 235) bemerkte, daß bei der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Salzsäure auf Mangansuperoxyd über einem gewissen Grade der Concentration Chlor, gemischt mit den röthlichen Producten des Königswassers, entweicht, bei geringerem Concentrationsgrade aber selbst in der Siedehitze nur Chlor entweicht und Mangannitrat zurückbleibt; wird letzteres geröstet, so bleibt Mangansuperoxyd zurück, und die entweichenden rothen Dämpfe können durch Wasser und Luft wieder in Salpetersäure umgewandelt werden; beide werden also immer wieder regenerirt und dienen von Neuem. Am besten ist es, eine Salpetersäure anzuwenden, welche 505 g N_2O_5 pro Liter, und eine Salzsäure, welche 397 g HCl pro Liter enthält; man mischt diese Säuren im Verhältnisse von 4 Aeq. der ersteren auf 3 Aeq. der letzteren, setzt der Mischung ein Siebentel ihres Volumens an Wasser zu, und erhitzt im Chlorcalciumbade schließlich bis zu dessen Siedepunkt = 122°. Daraus erhielt Schlösing bei zwei Versuchen 96 und 90 Proc. der berechneten Chlormenge, doch darf man anfangs nicht zu stark erhitzen. Die Zersetzung des Mangannitrats beginnt bei 150° und verläuft bei 175 bis 180° regelmäßig bis zu Ende, bei 195° ist sie am lebhaftesten; das zurückbleibende Oxyd ist ziemlich hart und dicht und sehr reich an Superoxyd, in einem Falle bis 93,3 Proc. MnO_2 neben etwas Kalk und Eisen. Es bildet sich bei der Zersetzung weder Stickstoff noch Stickoxydul, und die vollkommene Wiedergewinnung der Salpetersäure hängt also nur von der Vollkommenheit der Condensationsmethode ab. Schlösing erhielt im Kleinen durch Anwendung einer Reihe von Flaschen oder eines weiten mit Bimsstein gefüllten Rohres eine Säure von 34° B., mit einem Verlust von 9 Proc. Das Verfahren ist damals nicht über das Laboratorium hinausgekommen, hätte aber wohl vor Anwendung des Weldon'schen Verfahrens mehr Beachtung verdient, um so mehr, als dadurch ebenso wie bei dem ihm übrigens höchst analogen Dunlop'schen Verfahren sämmtliches Chlor der Salzsäure als solches ausgeschieden wird:



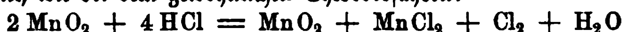
$$MnO_2 + 2NO_3H + 2HCl = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2Cl.$$

Ein theilweiser Vorläufer des Schlösing'schen Verfahrens war übrigens das englische Patent von Gatty (Nr. 2230, 1857), wonach man das Chlorid oder Sulfat des Mangans durch Zusatz von Kalium- oder Natriumnitrat in Mangannitrat umwandelt, die Mischung trocknet, bei schwacher Rothgluth erhitzt, und die Dämpfe in Bleikammern leitet, während im Rückstande durch Ausziehen mit Wasser schwarzes Mangandioxyd erhalten wird.

Dow und Telfer (Engl. Pat. Nr. 3089 und 3153, 1875) beschreiben ein dem Schlösing'schen ähnliches Verfahren. Man kann auch statt Salzsäure Chlornatrium anwenden und dann nach dem Erhitzen des Rückstandes das Alkalinitrat durch Auslaugen von dem MnO_2 trennen.

Ohne von dem Schlösing'schen Verfahren Notiz zu nehmen, patentirte Alsberge 1889 nochmals diese Reaction (vergl. meine Mittheilung, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 699); ebenso Just (Engl. Pat. Nr. 14857 und 14859, 1888). Die einzige, aber unwesentliche Abweichung bei Alsberge's

Vorschlag war der, daß er zuerst zu Mangandioxyd Salzsäure zusetzt, aber nur halb so viel, wie bei dem gewöhnlichen Chlorverfahren:



$$2\,MnO_2 + 4\,HCl = MnO_2 + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

und dann mit Salpetersäure auf höchstens 105° erwärmt, wobei folgende Reaction eintritt:



$$MnO_2 + MnCl_2 + 4\,NO_3H = 2\,MnN_2O_6 + 2\,H_2O + Cl_2.$$

Die weitere Behandlung (Erhitzen des Rückstands auf dunkle Rothgluth, unter Regeneration der Salpetersäure) geschieht genau wie bei Schlösing und kann wie folgt ausgedrückt werden:



$$MnN_2O_6 = MnO_2 + N_2O_4$$



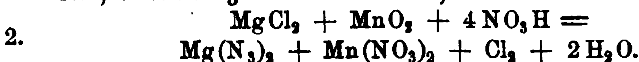
$$N_2O_4 + O + H_2O = 2\,NO_3H.$$

Alsberge (Deutsch. Pat. Nr. 51923) will das Verfahren auch mit der Ammoniaksodafabrikation in folgender Weise verbinden: die in einer Colonne von Ammoniumcarbonat befreite Mutterlauge von Salmiak wird mit dem aus einer früheren Operation stammenden Gemenge von Magnesia und Mangandioxyd behandelt:



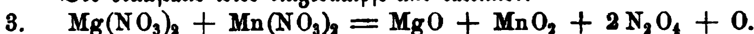
1. $2\,NH_4Cl + MgO + MnO_2 = MgCl_2 + MnO_2 + H_2O + 2\,NH_3.$

Nach Austreibung des Ammoniaks behandelt man mit Salpetersäure:



2. $MgCl_2 + MnO_2 + 4\,NO_3H = Mg(N_3)_2 + Mn(NO_3)_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$

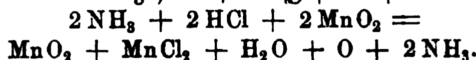
Der Rückstand wird eingedampft und calcinirt:



3. $Mg(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2 = MgO + MnO_2 + 2\,N_2O_4 + O.$

Dann folgt natürlich wieder die Regeneration der Salpetersäure. Statt Magnesia soll man auch Kalk nehmen können.

Ein weiterer Vorschlag von Alsberge geht dahin, die von Ammoniumcarbonat befreite Salmiaklauge einzudampfen und bis zur Sublimation des Salmiaks zu erhitzen. Das dissociirte Gemenge von NH_3 und HCl wird über pulverförmiges Mangandioxyd geführt, welches auf etwas unterhalb der Sublimationstemperatur des Salmiaks erhitzt ist; hier wird die Salzsäure zurückgehalten und das Ammoniak geht im freien Zustande fort:



$$2\,NH_3 + 2\,HCl + 2\,MnO_2 = MnO_2 + MnCl_2 + H_2O + O + 2\,NH_3.$$

Der Rückstand wird, wie oben beschrieben, mit Salpetersäure behandelt, d. h. erst mäßig erhitzt, um das Chlor auszutreiben, dann stärker, um das Mangannitrat zu zersetzen u. s. f.

Hierbei ginge, wie die Gleichung zeigt, Sauerstoff fort, was dieses Verfahren von vornherein zu einem unrationellen stempelt. Diese Verfahren würden zwar mit allen Salpetersäureverfahren den Vorzug theilen, daß das Chlor unverdünnt geliefert wird, hätten aber augenscheinlich bei ihrer (nie erfolgten) Durchführung im Großen viele Schwierigkeiten zu überwinden gehabt.

Ein Nachtrag zu dem (sonst mit dem Schlösing'schen völlig stimmenden) Chlorverfahren von J. A. Just ist in dem Amer. Pat. Nr. 495462 vom 11. April 1893 enthalten, wonach man zunächst Salzsäure mit mehr als dem doppelten Aequivalente Braunstein bis zu völliger Zersetzung erhitzen, und dann genügend Salpetersäure zugeben soll, um das gleiche Manganchlorür, sowie das

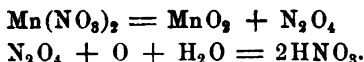
rückständige Mangandioxyd zu zersetzen. Die Mangannitratlösung wird mit Manganoxydul oder Carbonat neutralisirt, geklärt, concentrirt, und in Retorten getrocknet und calcinirt, wobei die entweichenden Gase, mit Luft gemischt, zu Salpetersäure regenerirt werden.

Die Reactionen des Schlösing'schen Verfahrens sind von mir in Gemeinschaft mit Pret studirt worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 99). Hierbei ging ich von folgenden Betrachtungen aus.

Denkbar, wenn auch kaum wahrscheinlich, wäre es ja, daß hierbei der Salpetersäureverlust so gering wäre, daß das Verfahren nicht theurer zu stehen käme, als die Kosten des Kalks und der Gebläseluft bei dem Weldon-Verfahren, wenn wir Arbeitslohn u. s. w. als gleich setzen und von dem Brennstoff für Erhitzung des Mangannitrats absehen. Aber auch in dem von vornherein wahrscheinlicheren Falle, daß der Werth der verloren gehenden Salpetersäure und die Kosten für Brennmaterial mehr betragen als die Regenerirungskosten im Weldon-Verfahren, bliebe ja doch für das Schlösing'sche Verfahren die Möglichkeit, daß diese Mehrkosten erheblich weniger ausmachen als der enorme Vortheil, der darin liegt, aus einer gewissen Menge Salzsäure eine dreifach größere Menge Salzsäure eine dreifach größere Menge von Chlor, und zwar in ganz concentrirtem Zustande, zu erhalten, mit dem angenehmen Nebenvortheile, daß gar keine Rückstände aus der Fabrikation zu entfernen sind.

Den ersten Einwurf, den man gegen Schlösing's Verfahren zu machen geneigt sein wird, nämlich, daß die beiden Reactionen, das Freiwerden des Chlors und die Zersetzung des Mangannitrats, in einander übergreifen könnten, hat Schlösing schon zu widerlegen gesucht, indem er angiebt, daß diese Reactionen bei ganz verschiedenen Temperaturen auftreten und als zwei getrennte Phasen des Processes aus einander gehalten werden können. Er giebt an, von dem Chlor der Salzsäure 90 bis 96 Proc. im freien Zustande erhalten zu haben; das regenerirte Mangandioxyd kam auf 93,3 Proc. MnO_2, und von der Salpetersäure konnte er 91 Proc. regeneriren. Augenscheinlich hatte er nur einige wenige Versuche gemacht und führt auch keine analytischen Einzelheiten über dieselben an.

Die von mir und Pret im Laboratorium angestellten, a. a. O. ausführlich beschriebenen, Versuche erwiesen, daß man zur Gewinnung der größtmöglichen Menge von Chlor 1. einen Ueberschuß von 75 Proc. Salpetersäure über die theoretische Menge, 2. einen Zusatz von $^1/_7$ Vol. Wasser zu dem Säuregemenge, 3. eine Temperatur von 135° braucht, daß aber bei Einhaltung dieser Verhältnisse 98 bis 99 Proc. der theoretischen Menge des Gesammtchlors der Salzsäure gewonnen wird. In dieser Beziehung müßte also das Schlösing'sche Verfahren als vollkommen gelungen bezeichnet werden, wenn nicht, wie wir unten sehen werden, das Chlor zum Theil aus NOCl stammte. Praktisch brauchbar wäre es aber natürlich jedenfalls nur, wenn auch die folgenden Reactionen genügend vollständig einträten:



$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + N_2O_4$$
$$N_2O_4 + O + H_2O = 2HNO_3.$$

Hierbei ist es gleichgültig, ob in der ersten Gleichung wirklich NO_2 oder N_2O_4, oder aber N_2O_3 (d. h. ein diesem entsprechendes Gemenge aus NO_2 und NO) auftritt, da beide mit Sauerstoff und Wasser leicht zu Salpetersäure regenerirt werden. Eigentlich gilt dies auch von überschüssigem NO, aber hier ist die vollständige Umwandlung in HNO_3 nicht mehr so leicht und vollständig, wie man es aus der Praxis weiß und wie es auch unsere später erwähnten Versuche bestätigen.

Wir untersuchten also zunächst die Regeneration des Mangandioxyds bei diesem Verfahren.

Wir erhielten dabei in vier Versuchen: 99,8—99,2—98,79—97,5 Proc. des ursprünglich angewendeten MnO_2 und können somit aussagen, daß in Beziehung auf die Regeneration des Mangans das Schlösing'sche Verfahren ebenfalls vollkommen befriedigend verläuft. Das vorhandene Mangan wird so gut wie vollständig zu MnO_2 regenerirt, was allerdings im Großen nicht in infinitum geschehen dürfte, da man dort mit unreinen Materialien zu thun hat.

Eine entscheidende Rolle für die Beurtheilung dieses Verfahrens spielt ferner natürlich die Frage, wie weit die Salpetersäure wiedergewonnen werden kann (vergl. S. 502). Es gelang uns bei unseren Versuchen 84 bis 90 Proc. aller angewendeten Salpetersäure zu regeneriren. Der Verlust entsteht zum Theil ($7^1/_2$ bis 8 Proc.) schon während der Chlorentwickelung, zum Theil ($2^1/_2$ bis 8 Proc.) bei der Erhitzung des Mangannitrats. Der erstere Verlust wird auch im Großen kaum, der zweite bei vollkommenen Apparaten jedenfalls zum Theil zu vermeiden sein. Untersalpetersäure läßt sich viel leichter als Stickoxyd zu NHO_3 regeneriren. Man wird vermuthlich bei dem Schlösing'schen Verfahren im Minimum auf einen Verlust von 10 Proc., vermuthlich aber mehr, wenn auch nicht auf den von uns beobachteten Maximalverlust von 16 Proc. von der angewendeten Salpetersäure rechnen müssen.

Wolters (Engl. Pat. Nr. 16609, 1889) glaubt den Verlust an Salpetersäure beim Glühen des Mangannitrats dadurch vermeiden zu können, daß man die überschüssige Salpetersäure aus dem Entwickler abdestillirt, die schwächeren Reactionen zur Condensation der bei dem Verfahren verwendeten Salzsäure und die stärkeren Fractionen, zugleich mit Luft, zu der Regeneration der HNO_3 aus der bei der Zersetzung des Mangannitrats entstehenden Untersalpetersäure verwendet.

Wischin (Deutsch. Pat. Nr. 54822) bringt die bei der Chlordarstellung aus Braunstein, Salpetersäure und Salzsäure gewonnenen Laugen durch Einlaufen in einem dünnen Strahle in gußeisernen Rührkesseln mit Braunsteinpulver in Berührung, das sie aufsaugt, und zwar bei einer Temperatur von 200°, so daß sich keine Salpetersäuredämpfe in dem Gefäße selbst verdichten können, sondern die Salpetersäure sämmtlich entweicht und außen condensirt werden kann. Das zurückbleibende MnO_2 ist pulverig und bildet keine Krusten. Dieses Verfahren vermeidet die sonst bei dem Eindampfen der Laugen aus dem Schlösing'schen Verfahren entstehende Schwierigkeit, ein passendes Material für die Gefäße zu finden.

Bradburn (Engl. Pat. Nr. 6710, 1889) mischt 2 Mol. NaCl mit 4 Mol. HNO_3 und 1 Mol. MnO_2 und erhitzt in einer Thonretorte, wobei im Rückstande Natriumnitrat und Mangannitrat bleiben, während das Chlor als solches entweicht. Der Rückstand wird mit Aetznatron behandelt, wodurch Manganhydroxydul niedergeschlagen wird, das man durch Luft zu MnO_2 regenerirt. Das Natriumnitrat wird durch Abdampfen in fester Form gewonnen, mit Eisenoxyd gemengt und in einem Luftstrome erhitzt. Die salpetrigen Dämpfe werden über MnO_2 geleitet und zu Salpetersäure regenerirt; durch Auslaugen des Rückstandes bekommt man Aetznatron; das Eisenoxyd wird von Neuem benutzt. Statt MnO_2 kann man auch ein mangansaures oder übermangansaures Salz anwenden.

II. Chlor aus Kochsalz ohne Verwandlung in Salzsäure.

(Die Verfahren, bei denen das Kochsalz mit Magnesiumsulfat gemischt angewendet wird, siehe unter Magnesiumchlorid, Nr. IV.)

Die Darstellung von Chlor durch Rösten von schwefelhaltigen Erzen mit Kochsalz bei Gegenwart von überschüssiger Luft, also zugleich mit schwefliger Säure und Schwefelsäure, ist der Gegenstand vieler Patente, welche gleichzeitig die Verwerthung der Säuren des Schwefels zum Zwecke haben, und deshalb bei der Schwefelsäure- resp. Sulfat-Darstellung erwähnt worden sind. Longmaid's englisches Patent (Nr. 10797, 1845) will daneben noch durch Rösten der Chloride von Mangan, Kupfer, Eisen, Zink und Blei mit überschüssiger Luft die Metalloxyde und Chlor darstellen.

MacFarlane (Engl. Pat. Nr. 126, 1863) mischt 300 kg getrockneten Eisenvitriol mit 225 kg decrepitirtem Kochsalz und 75 kg Eisenoxyd, erhitzt in einer Muffel unter Durchsaugen eines durch Aetzkalk getrockneten Luftstromes und erhält so Natriumsulfat, Eisenchlorür und Eisenchlorid, welche durch den trockenen Luftstrom in Eisenoxyd und Chlor verwandelt werden. Das Chlor wird vermittelst eines Exhaustors durch Reinigungsapparate (ausgebleiete Kästen mit genäßtem Koks gefüllt) und in hölzerne, mit Kalkhydrat beschickte Absorptionsapparate gesaugt. Die rückständige Mischung von Natriumsulfat und Eisenoxyd wird noch mit 96 kg Kohle gemischt und in einem Flammofen, dessen Sohle mit einer Mischung von gemahlenem Aetzkalk und basischen Schlacken gefüttert ist, geschmolzen. Die Schmelze wird dann ausgelaugt, die grüne Lösung durch Erhitzen und Darüberleiten von kohlensäurereichen Gasen entfärbt und die Lösung von kohlensaurem Natrium auf Soda verarbeitet; das rückständige feuchte Schwefeleisen soll durch Oxydation an der Luft wieder in Eisenvitriol übergeführt (was bekanntlich nicht geschieht), und letzterer durch Auslaugen und Krystallisiren gewonnen werden. Dieser Theil ist also zugleich eine Modification des Malherbe'schen, später von Kopp wieder aufgenommenen Sodaverfahrens (S. 200). — Dieses Verfahren taucht noch einmal in einem englischen Patente von Königs auf (Nr. 1305, 1871), welcher gepulverten Pyrit, Kochsalz, Eisenoxyd und Wasser zu Ziegeln knetet, trocknet und in Röstöfen im Luftstrome erhitzt, also in

allen erheblichen Stücken auf das Longmaid'sche Verfahren zurückgreift. Eine Abänderung davon patentirt dann Königs mit Henderson (Engl. Pat. Nr. 1642, 1871). Kenyon und Swindells patentiren noch 1872 (Nr. 1540) die Darstellung von Chlor neben Schwefelsäure aus einem Gemenge von Steinsalz, Schwefel, Pyrit oder Kupferkies und etwas Natronsalpeter; später (Nr. 4013, 1893) wollen sie einfach reinen Sauerstoff mit „trockener Schwefelsäure" durch erhitztes Kochsalz leiten, um Natriumsulfat und Chlor zu erzeugen.

Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. Nr. 668, 1870) leiten erhitzte Luft über ein trockenes Gemenge von Eisenchlorid und Kochsalz. Nach Nr. 508, 1872 mischen sie Kochsalz mit Chromoxyd zu demselben Zwecke.

Weldon (Engl. Pat. Nr. 134, 1867) erhitzt Ferrisulfat mit Kochsalz in einem trockenen Luftstrome.

Deacon (Engl. Pat. Nr. 1908, 1871) mischt Schwefelkies-Röstgase mit erhitzter Luft, läßt das Gemisch durch mit Kupfersalz imprägnirte Thonmasse gehen und führt das gebildete Schwefelsäureanhydrid, gemischt mit Luft, in Kammern, wo es mit Chlornatrium oder Chlorkalium Sulfate und freies Chlor bildet. Das entweichende Gas wird so oft über die Contactmasse zurückgeführt, bis alles SO_2 daraus entfernt ist.

Dagnin (Engl. Pat. Nr. 3669, 1888) will SO_2 und Luft auf Chloride in Gegenwart von MnO_2 einwirken lassen, um Chlor zu erzeugen.

Lalande und Prud'homme (Bull. soc. chim. 1872, p. 7; 1873, p. 74; Wagner's Jahresb. 1873, S. 272) verallgemeinern die Reaction des Longmaid'schen Verfahrens, indem sie außer mit Schwefelsäureanhydrid, welches bei jenem wirksam sein soll, auch mit Kieselsäure, Borsäure, Zinnsäure, Phosphorsäure und Thonerde arbeiten. Wenn man z. B. über ein glühendes Gemenge von Kieselsäure mit dem Chloride eines Alkali- oder Erdmetalles trockene Luft leitet, so wird Chlor frei und es entsteht ein Silicat jenes Metalles; aus Kochsalz, Kieselerde und Sauerstoff also z. B. Natriumsilicat und Chlor. Leitet man über die glühende Mischung zugleich mit dem Sauerstoff oder der Luft auch Salzsäuregas, so wird das Silicat immer wieder zersetzt, das Chlorid regenerirt, und Chlor also continuirlich ausgegeben. Der dabei entstehende Wasserdampf giebt zu secundären Reactionen Veranlassung; er wird durch Chlor zersetzt mit Bildung von Salzsäure und Sauerstoff, andererseits zersetzt er bei Rothgluth das Chlorid zu Oxyd und Salzsäure. Zwischen den Mengen von Chlor, Wasserdampf und Salzsäure, welche aus dem Apparate austreten, stellt sich wahrscheinlich ein Gleichgewichtszustand ein, so daß die Menge des Chlors im Verhältniß zu der Menge der Salzsäure ein gewisses Maximum nicht überschreiten kann, welches für niedrigere Temperaturen wahrscheinlich höher zu stehen kommt. Bimsstein und Ziegelstücke haben eine ähnliche Wirkung in Beziehung auf Chlorentwickelung wie jene Säuren, aber nicht Pfeifenthon. Die Verfasser wollen bei ihren Versuchen ebenso viel Chlor erhalten haben, als Deacon bei seinem Verfahren mit den mit Kupfervitriol imprägnirten Thonkugeln; nur finde in dem letzteren Falle die Reaction bei niedrigerer Temperatur statt.

Gorgeu (Compt. rend. **102**, 1164) fand beim Erhitzen von 21 Thln. Chlornatrium mit 79 Thln. trockenem Thon in einem trockenen Luftstrome eine

theilweise Zersetzung des Kochsalzes unter Entwickelung eines Gemenges von etwa 3 Vol. Chlor und 1 Vol. HCl. 100 Thle. NaCl gaben etwa 25 bis 30 g Chlor aus. Er hält die Durchführung der Reaction im Großen für unthunlich.

Das S. 172 erwähnte Verfahren von S. G. Thomas, Chloride mit Zusatz von Eisenoxyd und siliciumreichem Roheisen in einem Bessemerconverter zu behandeln, gehört auch hierher.

Lieber (Deutsch. Pat. Nr. 5610) wollte Chloralkalien mit Kieserit und Thonerde (als Bauxit u. dergl.) in Stücke formen und durch Wasserdampf Salzsäure, oder durch Luft Chlor daraus entwickeln, während im Rückstande Alkalialuminat bleibt.

Chlor aus Kochsalz und Luft mittelst Chromoxyd wird von Hargreaves und Robinson dargestellt (Engl. Pat. Nr. 508, 1872). Kochsalz oder Chlorkalium wird mit Chromoxyd, allenfalls auch mit Manganoxyd, innig gemengt und in Ziegel geformt. Nach dem Trocknen werden diese in von außen geheizten Kammern lose auf einander gehäuft und auf Rothgluth gebracht und dann durch Einleiten von erhitzter Luft Chlor oder von mit Wasserdampf gemengter Luft Salzsäure dargestellt. Als beste Mengenverhältnisse sollen 2 bis 3 Thle. Chromoxyd auf 1 Thl. Chlorid dienen. Statt die Kammern von außen zu heizen, soll man dies auch nur durch größere Erhitzung der eintretenden Luft bewirken können, wobei die Kammern mit schlechten Wärmeleitern, z. B. Magnesiaziegeln, zu umgeben sind.

Arrott (Engl. Pat. Nr. 2236, 1873) erhitzt ein Gemenge von Ferriphosphat mit Kochsalz im Luftstrome, um Chlor zu erhalten. Im Rückstande bleibt Natriumphosphat und Eisenoxyd; man laugt aus, schlägt durch Kalk Calciumphosphat nieder, wobei Aetznatron entsteht, und erhitzt das Calciumphosphat mit Eisenchloridlösung, die man durch Auflösen des Eisenoxyds in Salzsäure erhält.

Knight (Nr. 3261, 1871) will Calciumphosphat mit Kochsalz direct im Luftstrome erhitzen, um Chlor und im Rückstande Natriumphosphat zu erhalten.

III. Chlor aus Chlorcalcium.

Bei verschiedenen Processen der chemischen Großindustrie wird Chlorcalcium in ungeheuren Mengen als Nebenproduct erzeugt, ist aber früher stets als ein durchaus werthloser Abfall angesehen worden. Dies galt nicht nur von den verdünnten Lösungen, wie sie bei der Darstellung von Kohlensäure aus Kalkstein und verdünnter Salzsäure behufs der Bicarbonatfabrikation (Bd. II, S. 615 u. 621) erhalten wurden, sondern auch von den concentrirten Lösungen, wie sie beim Weldon-Verfahren oder der Fabrikation von chlorsaurem Kali entstehen. Erst der Umstand, daß bei der Ammoniaksoda-Fabrikation nicht nur colossale Mengen von Chlorcalcium entstehen, sondern daß sämmtliches Chlor des Kochsalzes dabei in diese Form übergeht, führte zu ernstlichen Versuchen, es auch aus dem Chlorcalcium in freier Form zu gewinnen[1]).

[1]) Soweit es sich hierbei um die Gewinnung von Salzsäure handelt, sind die betreffenden Vorschläge schon Bd. II, S. 368 ff. erwähnt worden.

Unermüdliche Versuche hat in dieser Richtung Solvay angestellt. Sein erstes Patent (Deutsch. Pat. Nr. 1185; Engl. Pat. Nr. 77 und 171, 1877) schreibt vor, Chlorcalcium (oder Chlormagnesium) mit Sand, Thon oder einem Gemisch beider zu mengen, in Kugeln u. dergl. zu formen und in gemauerten oder eisernen, von außen geheizten Thürmen mit heißer Luft zu behandeln, und zwar in methodischer Art, so daß die Luft zuerst in eine fast zersetzte Beschickung und zuletzt in eine neu beschickte Kammer eintritt. Der Rückstand soll auf verschiedenen [sämmtlich unpraktischen!] Wegen verwerthet werden.

Spätere Patente führen das Verfahren weiter aus. So beschreibt das Deutsche Patent Nr. 13528 (Engl. Pat. Nr. 838, 1880) den für die Zersetzung bestimmten Ofen. Nr. 29846 und 31219 (Engl. Pat. Nr. 7258 und 7259, 1884) wollen das Gemisch von Chlorcalcium und Kieselsäure durch Beimischen des Rückstandes von einer früheren Operation schwerer schmelzbar machen, und wollen den Quarzsand durch activere Formen von Kieselsäure ersetzen. Der Apparat soll aus Gußeisen mit inneren schützenden Hüllen aus verglasenden Substanzen bestehen.

Nach Nr. 32331 (Engl. Pat. Nr. 8724, 1885) soll man dem Gemische noch indifferente, feuerbeständige Stoffe beimengen, wie Ziegelbrocken, Kiesel und dergleichen, welche die Wärme der Gase aufnehmen und beim Sinken von oben nach unten als Wärmespeicher dienen. Der Rückstand von Kalk, Thonerde und Kieselsäure soll zur Austreibung von Ammoniak aus den Salmiaklaugen dienen. Neuere Ofenconstructionen sind in den Patenten Nr. 34404 und 34690 (Engl. Pat. Nr. 13389, 1886) angegeben. Nach Nr. 47204 (Engl. Pat. Nr. 18574, 1888) wirkt Thon besser als freie Kieselsäure, muß aber vor der Mischung mit Chlorcalcium gebrannt werden, weil man sonst das Gemisch nicht ohne Entwickelung von Salzsäure trocknen könnte. Um die Bildung von Carbonylchlorid ohne zu großen Aufwand von Hitze zu verhindern, soll man die Heizung von außen unterlassen, dagegen in einen hohen, zur Verhütung von Wärmeverlusten ummantelten Ziegelthurm die Heizgase zugleich mit der erforderlichen Luft einblasen, in dessen Mitte die eigentliche Reaction, $CaCl_2 + SiO_2 + O = CaSiO_3 + 2Cl$, vor sich geht, während der obere Theil zur Aufnahme der überschüssigen Hitze der Feuergase durch frische Masse, der untere aber zur Abgabe der Hitze der Rückstandsmasse an die Verbrennungsluft behufs Vorwärmung der letzteren dient. Nach Pat. Nr. 50342 wird die Operation in einem in Zapfen drehbaren Cylinder ausgeführt.

Das deutsche Patent Nr. 44865 dehnt diese Verfahren auf Carnallit und Kainit aus.

Twynam (Engl. Pat. Nr. 731, 1885) stellt aus Chlorcalciumlösungen (z. B. vom Weldon-Proceß) durch Erhitzen mit 3 Mol. Kalk auf 80° ein Oxychlorid her und erhitzt es im trockenen Luftstrome, am besten in Gegenwart von Kieselsäure.

Bramley (Engl. Pat. Nr. 8289, 1887) mischt Chlorcalcium mit $1^1/_2$ Thln. Eisenerz und glüht im Wasserdampfstrome, um Salzsäure, oder im Luftstrome, um Chlor zu erzeugen. Der Rückstand, der nun den Kalk als Oxyd enthält, soll statt Kalkstein in der Eisenfabrikation gebraucht werden.

Lyte und Steinhart (Engl. Pat. Nr. 21225, 1890) wollen Chlorcalcium mit CO_2 und MgO in Chlormagnesium umsetzen und dann nach der bei diesem weiter unten angeführten Methode zersetzen.

Basset und Elizabe (Franz. Pat. Nr. 207465) wollen Chlorcalcium durch Kochen mit Magnesiumcarbonat in Magnesiumchlorid umwandeln; vergl. bei diesem.

Taquet (Deutsch. Pat. Nr. 30839; Fischer's Jahresb. 1885, S. 252) will die Chlorcalciumlaugen eintrocknen und 500 kg des trockenen Chlorcalciums mit 450 kg gepulvertem Mangandioxyd und 550 kg Kieselsäure erhitzen, wobei Chlor entweicht.

Man vergleiche hier auch die anderen, Bd. II, S. 370 ff., angeführten Verfahren zur Zersetzung von Chlorcalcium, bei denen je nach den Versuchsbedingungen entweder Salzsäure oder freies Chlor erhalten werden soll.

Alle die Verarbeitung von Chlorcalcium bezweckenden Verfahren leiden an dem Uebelstande, daß die hohe Wärmetönung, die bei der Verbindung von Ca mit Cl_2 auftritt, eine Spaltung dieser Verbindung schwierig, kostspielig und unvollständig macht; in dieser Beziehung steht es dem Chlormagnesium erheblich nach, wie wir bei diesem sehen werden. Ganz unsinnig ist daher z. B. das englische Patent von Way (Nr. 2139, 1869), der Chlorcalcium durch Wasserdampf allein in Kalk und HCl spalten will.

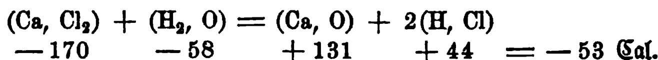
Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 103) macht auf den großen Wärmebedarf aufmerksam, der im besten Falle bei Solvay's Chlorcalcium-Verfahren auftritt. Man soll bei diesem das mit Thon zu Klumpen geformte Chlorcalcium in einem Strome von überhitztem Wasserdampf erhitzen; das entstehende verdünnte Salzsäuregas soll durch Chlorcalciumlösung von überschüssigem Wasserdampf befreit werden. Gesetzt, man wende eine Chlorcalciumlösung von 20 Proc. an, das Gas enhalte 5 Proc. HCl, so zeigt eine Rechnung, daß man auf je 100 Tonnen Salz 1000 Tonnen Wasser verdampfen muß. Dazu kommt die Ueberhitzung des Wasserdampfes und die Erhitzung von 100 Tonnen Chlorcalcium + 100 Tonnen Thon zur Rothgluth. Die Reaction entwickelt nicht nur keine Hitze, sondern verlangt 26000 Wärmeeinheiten pro Gramm-Molekül. Alles in allem genommen, glaubt Hurter, daß es billiger kommen würde, das Chlorcalcium durch Schwefelsäure zu zersetzen!

IV. Chlor aus Magnesiumchlorid.

Wir haben schon Bd. II, S. 371 gesehen, daß Magnesiumchlorid vielfach als eine der technischen Quellen für Salzsäure behandelt worden ist, und ganz dasselbe gilt auch für die Darstellung von Chlor. In beiden Fällen kommt es zur Geltung, daß die Spaltung des Magnesiumchlorids durch Wasser in MgO und 2HCl, durch Sauerstoff in MgO und 2Cl, leichter als die des Calciumchlorids vor sich geht, womit auch die thermochemischen Verhältnisse übereinstimmen.

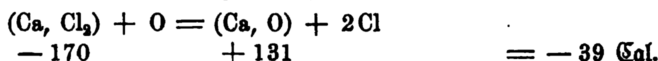
Bei Chlorcalcium ist die Wärmetönung

a) für Darstellung von Salzsäure:



$$(Ca, Cl_2) + (H_2, O) = (Ca, O) + 2(H, Cl)$$
$$-170 \quad -58 \quad +131 \quad +44 \quad = -53 \text{ Cal.}$$

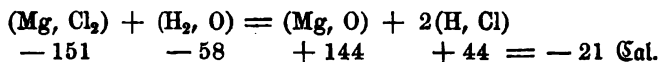
b) für Darstellung von Chlor:



$$(Ca, Cl_2) + O = (Ca, O) + 2Cl$$
$$-170 \quad +131 \quad = -39 \text{ Cal.}$$

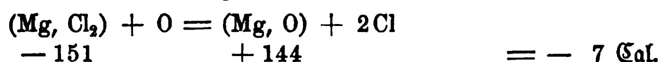
Bei Chlormagnesium:

a) für Darstellung von Salzsäure:



$$(Mg, Cl_2) + (H_2, O) = (Mg, O) + 2(H, Cl)$$
$$-151 \quad -58 \quad +144 \quad +44 \quad = -21 \text{ Cal.}$$

b) für Darstellung von Chlor:



$$(Mg, Cl_2) + O = (Mg, O) + 2Cl$$
$$-151 \quad +144 \quad = - \ 7 \text{ Cal.}$$

In beiden Fällen ist, da dies zur Vergleichung nicht nöthig ist, auf den Wärmebedarf zur Abspaltung und Verdampfung von Krystallwasser &c. keine Rücksicht genommen. Eine auch diesen einschließende Rechnung für Magnesiumchlorid findet sich Bd. II, S. 372; sie bringt den theoretischen Wärmebedarf für Darstellung von Chlor aus $MgCl_2$, $6H_2O$ auf 107,6 Cal.

Magnesiumchlorid steht der Technik aus verschiedenen Quellen zu Gebote; weitaus am reichlichsten als Abfallproduct der Staßfurter Kaliindustrie, welche den ganzen Bedarf der Menschheit an Chlor mit Leichtigkeit für sich allein decken würde (Bd. II, S. 371). Auch aus den Mutterlaugen der Salzgewinnung aus Meerwasser könnte man große Mengen von Chlormagnesium ziehen, sobald es einen Werth erhielte, was freilich angesichts der Staßfurter Verhältnisse kaum anzunehmen ist. Man muß im Gegentheil annehmen, daß die letzteren dazu geführt haben würden, den größten Theil der Chlorindustrie der ganzen Erde in Staßfurt zu concentriren, wenn die Bemühungen für eine wirklich billige Gewinnung von Chlor aus dem Chlormagnesium erfolgreich gewesen wären.

Es ist begreiflich, daß man sich anderwärts nicht dabei beruhigt hat, das Chlormagnesium bloß den Staßfurtern zu überlassen. Das Verfahren von Muspratt und Eschellmann zur Darstellung von chlorsaurem Kali und Natron mittelst Magnesia (vergl. S. 471) beruht auf der Möglichkeit, größere Mengen von Chlormagnesium verwenden zu können, und hat sich gerade darum, trotz sonstiger Vorzüge, nicht über die Fabrik hinaus, in der es seinen Ursprung genommen hatte, verbreitet, weil eine solche Verwerthung nur ganz local möglich ist, und in wirklich großen Mengen bisher nicht stattfinden kann. Die einzige in einigermaßen größerem Maßstabe stattfindende Verwerthung des Chlormagnesiums, welche man bisher aufgefunden hat, ist die zum Feuchthalten der Weberschlichte (Townsend's Patent), und diese wird kaum je über 10000 Tonnen jährlich beanspruchen können.

Zahlreich sind namentlich die Versuche gewesen, das Chlormagnesium als Durchgangsproduct für die Chlorerzeugung bei der Ammoniaksoda-Fabrikation

zu benutzen. Da man längst wußte, daß jedenfalls Chlor (und Salzsäure) leichter und billiger aus Chlormagnesium, als aus Chlorcalcium darzustellen ist, so glaubte man das Ziel der Chlorgewinnung bei jener Fabrikation dadurch erreichen zu können, daß man die Ammoniumchloridlauge nicht durch Kalk, sondern durch Magnesia zersetzte, auf deren viel höheren Preis es nicht ankommen konnte, weil sie immer wieder als MgO zurückgewonnen werden und von Neuem in den Proceß eintreten sollte.

Weldon ist wohl der Erste gewesen, der die Magnesia zu diesem Zwecke in die Ammoniaksoda-Fabrikation einführen wollte. Schon ehe Solvay's Verfahren irgendwie bekannter geworden waren, schlug Weldon (Engl. Pat. Nr. 627, 1866, vergl. S. 166) vor, Kochsalz mit Magnesiumcarbonat und Kohlensäure in Natriumbicarbonat und Magnesiumchlorid zu zersetzen, und aus letzterem MgO und HCl zu erzeugen, was freilich praktisch unthunlich ist. Ebenso schlug er als einer der ersten vor (Engl. Pat. Nr. 1539, 1872), die Salmiakmutterlaugen des gewöhnlichen (Dyar und Hemming'schen) Ammoniaksodaverfahrens nicht durch Kalk, sondern durch Magnesia zu zersetzen, und aus dem Magnesiumchlorid dann Salzsäure oder Chlor zu machen. Derselbe Vorschlag wird gleichzeitig von Solvay gemacht (Nr. 1525, 1872); in demselben Jahre schlägt Young, allerdings nur ganz beiläufig, vor, die Salmiaklaugen mit Magnesiumcarbonat zu zersetzen (Engl. Pat. Nr. 2988, 1872), und Weldon wiederholt dies (Nr. 3805, 1873), mit der ausdrücklichen Erwähnung der Regeneration der Magnesia unter Gewinnung von Salzsäure.

Das Magnesiaverfahren zur Zersetzung von Chlorammonium wurde von McDougall noch 1886 (Engl. Pat. Nr. 2048) als neu patentirt. Cochrane und Bramwell (Engl. Pat. Nr. 11222, 1885) verfahren ähnlich, verarbeiten aber die im Destillationsapparate bleibende Lauge zunächst auf Magnesiumoxychlorid.

Ich habe durch Laboratoriumsversuche gezeigt (Polyt. Journ. 1884, **251**, 36), daß Magnesia allerdings Salmiaklösungen vollständig zu zersetzen vermag, daß man aber hierzu weit mehr als das theoretische Aequivalent, und auch weit mehr als bei Kalk anwenden muß. Schon lange vorher war die Technik zu demselben Resultate gekommen, und man darf sagen, daß es bis heute nicht gelungen ist, diese Reaction im Großen irgendwie mit Vortheil durchzuführen. Selbst wenn also nicht die Concurrenz des Staßfurter Chlormagnesiums es aussichtslos machte, auf diesem Wege vorzugehen, so würde man doch nie erwarten können, die Zersetzung der Salmiaklaugen ebenso bequem, billig und vollständig durch Magnesia, wie durch Kalk vornehmen zu können, auch unter der Annahme der Wiedergewinnung von Magnesia aus dem Chlormagnesium. Hierfür müßte eben das Chlor entschädigen.

Zusammenfassende Beschreibungen und Besprechungen der verschiedenen, bis dahin publicirten Verfahren zur Gewinnung von Chlor (und Salzsäure) aus Chlormagnesium sind geliefert worden von Eschellmann (Chem. Ind. 1889, S. 2); Kosmann (Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium, Berlin 1891) und R. Caro (Darstellung von Chlor und Salzsäure, Berlin 1893).

So viel wie möglich wird im Folgenden nur von den Verfahren die Rede sein, bei denen es auf Erzeugung von freiem Chlor, nicht von Salzsäure abgesehen ist, welche letzteren schon im zweiten Bande behandelt worden sind; doch läßt sich eine strenge Trennung um so weniger durchführen, als viele Patente beides gleichzeitig behandeln.

Die früheste Erwähnung der Zersetzung von Magnesiumchlorid im Dampfstrome unter Gewinnung von Salzsäure finde ich, neben einer Unmasse anderer Sachen, in einem englischen Patente von Tilghman, vom 1. Februar 1847, Nr. 11556. Von Chlor ist hier noch nicht die Rede. Unmittelbar darauf, am 19. Februar 1847, Nr. 11585, patentirt aber de Sussex die Darstellung von Chlor durch Erhitzung von Chlormagnesium mit Braunstein oder mit übermangansauren Salzen. Auf dasselbe kommt der 1855 gemachte Vorschlag von Ramon de Luna heraus (Compt. rend. **41**, 95; Wagner's Jahresb. 1855, S. 59), eine Mischung von Magnesiumsulfat, Kochsalz und Braunstein zu erhitzen, um Chlor darzustellen; im Rückstande bleibe Manganchlorür und Magnesia. Wir finden etwas Aehnliches wieder in dem englischen Patente von Binks und Macqueen (Nr. 1240, 1860), vor allem aber in dem Verfahren von Clemm (Polyt. Journ. **173**, 127; Wagner's Jahresb. 1864, S. 179). Man soll rohe Chlormagnesiumlauge auf 44° B. eindicken und heiß mit so viel Braunsteinpulver mischen, daß 1 Mol. MnO_2 auf 2 Mol. $MgCl_2$ kommen. Die erkaltete und erstarrte Mischung wird zerkleinert und in großen steinernen Kammern der Wirkung von auf 300° oder mehr überhitztem Wasserdampf ausgesetzt; das entweichende Chlorgas wird durch einen mit Braunsteinstücken gefüllten Apparat von Wasser- und Salzsäuredämpfen gereinigt und geht dann in ein kleines Gasometer von Holz, Guttapercha u. dergl., das als Sammler oder Regulator dienen soll, ehe das Gas in die Absorptionsapparate strömt. Das Verfahren ist nie praktisch geworden.

Townsend (Deutsch. Pat. Nr. 12885) mischt wieder $MgCl_2$ mit etwa 10 Proc. Manganoxyd und setzt das Gemisch bei 113° erhitzter Luft aus, vorzugsweise unter Zusatz von Chlorcalcium. Nach dem Patente Nr. 29307 entwickelt er zunächst aus einem Gemenge von Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Kieselsäure durch Erhitzen im Dampfstrome Salzsäure, mengt diese mit erhitzter Luft und verwandelt sie durch Leiten über ein in feuerfesten Schlangenretorten erhitztes poröses Gemenge von Braunstein, Magnesia und Thon bei einer Temperatur von 205 bis 315° in Chlor.

Lyte und Steinhart (Deutsch. Pat. Nr. 68718, vergl. oben S. 513) wollen Magnesiumchlorid mit Weldonschlamm erhitzen und dadurch Chlor frei machen, wobei die Gegenwart von Wasser zurückhaltenden Substanzen die Reaction befördern soll. Bei Gegenwart von genug Feuchtigkeit sei die Entwickelung des Chlors bei 150 bis 350° beendigt. Das sich zugleich mit dem Chlor entwickelnde HCl wird durch Waschen davon getrennt. Es wird eine ganze Reihe von Reactionen aufgestellt, deren Endproducte schwach gebrannte Magnesia, Calciumcarbonat und Chlor sein sollen.

Basset und Elizade (Franz. Pat. Nr. 207465, vergl. S. 513) mischen $MgCl_2$ mit einem Aequivalent $NaCl$, fügen MnO_2 dazu und erhitzen zur Rothgluth.

Das Verfahren von Wolters (Franz. Pat. Nr. 213974) läuft ganz auf das Weldon'sche Magnesium-Manganitverfahren (S. 487) hinaus.

Grösseres Interesse beanspruchen die ohne Zusatz von Manganoxyden arbeitenden Verfahren.

Solvay's Patente, welche bei Chlorcalcium angeführt worden sind (S. 512), gelten durchweg auch für Chlormagnesium, mit dem er sich aber praktisch weniger beschäftigt zu haben scheint. Aber die eigentliche Entwickelung des Chlormagnesiumverfahrens knüpft sich doch zunächst an die Arbeiten von Weldon, welche sehr bald mit Péchiney weiter fortgesetzt wurden und zu dem Weldon-Péchiney-Verfahren führten, an dessen technischer Ausarbeitung namentlich auch Boulouvard betheiligt gewesen ist.

Das Weldon-Péchiney-Verfahren. Schon 1868 (Engl. Pat. Nr. 565) hatte Weldon vorgeschlagen, bei der Regeneration des Mangandioxyds aus Manganchlorür statt des Kalks Magnesia anzuwenden, und statt des bei dem gewöhnlichen Weldon-Verfahren in Abgang kommenden Chlorcalciums Chlormagnesium zu erhalten, aus dem man durch Erhitzen Salzsäure gewinnen könne. Diesen Theil des Patentes widerrief Weldon am 28. April 1870, nachdem er sich überzeugt hatte, daß schon 1863 eine solche Zersetzung des Chlormagnesiums von Clemm patentirt worden war (Engl. Pat. Nr. 1776), und jedenfalls auch deshalb, weil er gefunden hatte, daß die Magnesia bei jenem Verfahren den Kalk nicht ohne Weiteres ersetzen kann. Er wollte damals Magnesiumchlorid aus Chlorcalcium durch Magnesia und Kohlensäure unter Druck erhalten, unter Bildung von Calciumcarbonat (Engl. Pat. Nr. 732, 1869), verfolgte aber diese Idee nicht lange. Später (Engl. Pat. Nr. 2389, 1871) will er dasjenige Chlormagnesium auf HCl oder Chlor behandeln, welches man bei der Fabrikation von chlorsaurem Kali gewinnt, wenn man statt Kalk dafür Magnesia anwendet (vgl. S. 470).

Dann kam Weldon auf sein Magnesium-Manganit-Verfahren, das oben S. 487 beschrieben worden ist, bei dem er aber doch von freier Salzsäure aus dem Leblanc-Verfahren ausging und das Chlormagnesium nur Durchgangsproduct war. Bei der Ausarbeitung von Verbesserungen dieses Verfahrens (S. 488) kam er gleichzeitig auf den Gedanken, das Mangan ganz fortzulassen und mit Magnesiumverbindungen allein zu arbeiten (Engl. Pat. Nr. 967 und 968, 1881). Schon hier sind die chemischen Grundzüge des neuen Verfahrens vollständig enthalten, vor allem die Mischung der concentrirten Chlormagnesiumlauge mit fester Magnesia (oder Eisenoxyd, was nie praktisch versucht wurde) und Formung des Gemisches in Klumpen, welche auch in der Hitze unschmelzbar und porös bleiben, und somit die Wirkung der heißen Luft auf ihr Inneres zulassen, und welche auch die Wärme besser leiten (s. u.). Die von ihm damals vorgeschlagene, einem Hargreaves-Apparate ähnliche Batterie von Eisencylindern mit Ziegelauskleidung erwies sich aber als unpraktisch, weil sich die Masse hier nicht genügend erhitzen ließ.

Die weitere technische Ausbildung des Verfahrens wurde nun von Péchiney (mit Boulouvard's Hülfe) übernommen und in Salindres durchgeführt. Die verschiedenen Stadien seiner Erfindungen sind niedergelegt in den (mit Weldon

gemeinschaftlichen) deutschen Patenten Nr. 30841, 31671, 34397, 35227, 45720; in den englischen Patenten Nr. 9305 und 11035, 1884, Nr. 14653 und 14654, 1887.

Eine ausführliche Beschreibung der in Salindres für die Production von 1000 kg Chlor täglich errichteten Versuchsanlage ist von Dewar gegeben worden

Fig. 176.

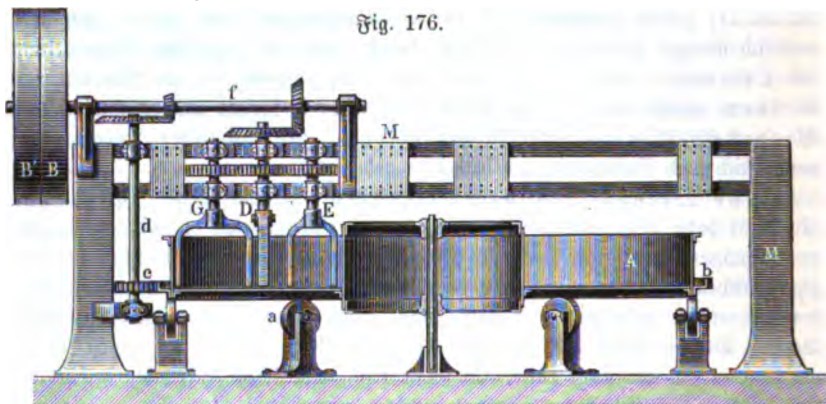
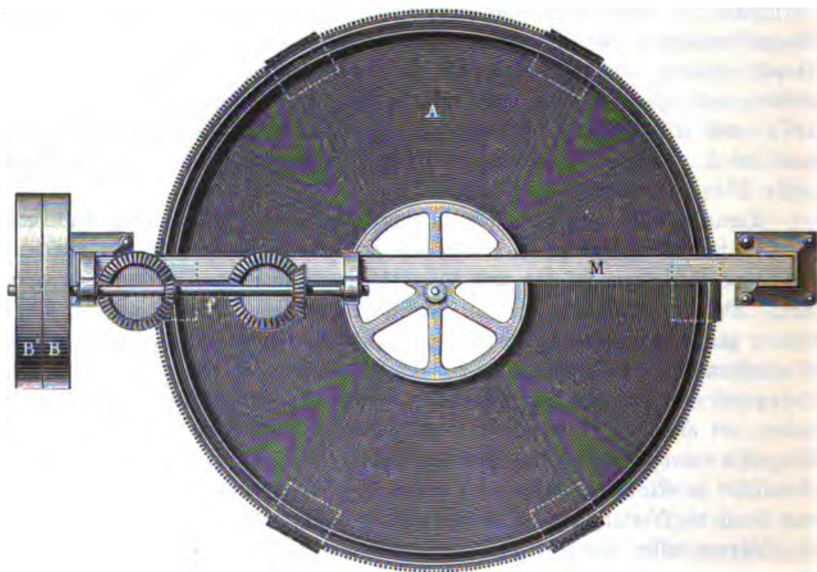


Fig. 177.



(Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 775), und richten wir uns im Weiteren wesentlich nach dieser.

1. Operation. Auflösung der Magnesia in Salzsäure. Die hier verwendete Magnesia ist ein Theil der von der 5. Operation herkommenden. Die Salzsäure kommt zum Theil aus derselben Quelle, zum Theil vom Leblanc-

Proceß. Die Temperatur steigt dabei bedeutend und man muß langsam arbeiten um Sieden zu vermeiden. Man benutzt dazu einen „Neutralisationsbrunnen", wie sie beim gewöhnlichen Weldon-Verfahren üblich sind (S. 294). Die Salzsäure läuft langsam ein und Magnesia wird in kleinen Mengen zugesetzt; sobald die Hitze zu hoch steigt, läßt man wieder etwas abkühlen. Ein Theil der Magnesia kann auch durch das ohnehin nicht direct verwendbare, beim Sieben in der 3. Operation abfallende Pulver von Magnesiumoxychlorid ersetzt werden, was auch zur Erniedrigung der Temperatur beiträgt. Zuletzt giebt man einen kleinen Ueberschuß von Magnesia, um Eisenoxyd, Thonerde u. dergl. auszufällen, und noch etwas Chlorcalciumlösung, um wenigstens einen Theil des Magnesiumsulfats in Chlorid umzusetzen, das durch die Verunreinigung der Salzsäure mit Schwefelsäure entsteht. Die Lösung wird dann dem Klären überlassen.

2. Operation. Darstellung des Magnesiumoxychlorids. Die in Nr. 1 erhaltene Lösung wird bis zu dem Punkte eingedampft, wo auf 1 Mol. $MgCl_2$ nur noch $6\,H_2O$ vorhanden sind, und dann in einem Apparate, den Fig. 176 im Längsschnitt und Fig. 177 im Horizontalschnitt zeigen, in Oxychlorid umgewandelt. Der Apparat ist ein auf Rollen *a* ruhendes, ringförmiges Eisenblechgefäß *A*. Durch das Zahnrad *b* und Getriebe *c* wird *A* in langsame Umdrehung versetzt. *M* ist ein unbeweglicher Rahmen, auf dem drei Rührer *G*, *D*, *E* und die Wellen *d* und *f* befestigt sind. Die Rührer werden von der Welle *f* aus mittelst eines conischen Zahnrades in Bewegung gesetzt, das in ein anderes Kegelrad auf dem mittleren Rührer *D* eingreift, von welchem aus *G* und *E* durch andere Zahnräder getrieben werden. Die feste und lose Scheibe *B* und *B'* übertragen die Bewegung von der Dampfmaschine her.

Die eingedampfte $MgCl_2$-Lösung kommt nach *A*, und wird hier mit $1^1/_3$ Aeq. MgO gemengt. Die Magnesia wird durch ein Becherwerk gehoben und fällt durch ein Sieb in die langsam vorbei rotirende Chlormagnesiumlauge, was 20 Minuten dauert. Die Masse wird, unter starker Temperaturerhöhung, sehr hart und bildet Stücke von verschiedener Größe, die man in kleine Eisenwagen auslabet und nach einem oberen Boden schafft, wo die Reaction noch weiter geht. Sie besteht ungefähr aus:

Verunreinigungen . .	4,00	Proc.	
Wasser	46,16	„	
$MgCl_2$	35,00	„	= 26,16 Proc. Cl
MgO	19,84	„	= 1,346 Aeq. des $MgCl_2$,
	100,00		

3. Operation. Brechen, Zermalmen und Sieben des Magnesiumchlorids. Diese Substanz muß in Stücke von nicht über Wallnußgröße, aber frei von Staub, verwandelt werden. Die Zerkleinerung geschieht durch Stachelwalzen, worauf das Sieben in einem rotirenden Siebe mit 5 mm lichter Maschenweite folgt. Das Pulver, von dem nicht mehr als 20 Proc. der Masse erhalten wird, kann theilweise, wie beschrieben, in der 1. Operation verwendet werden; sonst kehrt es wieder in die 2. Operation zurück.

4. Operation. Trocknen des Oxychlorids. Dies muß geschehen, weil sonst später weniger Chlor und mehr freies HCl entstehen würde und auch die Temperatur nicht hoch genug gesteigert werden könnte. Man kann dem Oxychlorid ziemlich viel Wasser entziehen, ohne erheblich an HCl zu verlieren, darf aber nicht über 250 bis 300° gehen, was nur durch einen heißen Gasstrom bewirkt werden kann. Da eine Staubbildung hierbei vermieden werden muß, so sind mechanische Rührwerke beim Trocknen ausgeschlossen. Der für diesen Zweck angewendete Apparat ist in Fig. 178 und 179 in Quer- und Längsschnitt gezeigt. Es ist ein Ziegelcanal, durch den in einer Richtung ein Zug von kleinen Wagen hindurchgeht, auf denen das Oxychlorid in einer 5 bis 6 cm dicken Lage auf je sieben Einlagen ausgebreitet ist, während heiße Gase in der anderen Richtung hindurchströmen. Die Schleusen *A* und *B* gestatten es, daß die Wagen ein- und ausgeführt werden, ohne das Innere des Canals mit der Atmosphäre in Berührung zu bringen. Um einen Wagen einzuführen, wird die Thür *a* geöffnet, der Wagen eingestellt und *a* geschlossen; dann hebt man die Schieber *c* und *d* und stößt den Wagen durch das Getriebe *G* in den Canal, wobei es den Wagen 10 und damit den ganzen Zug vorwärts stößt und Wagen 1 theilweise schon in die Ausgangsschleuse *B* kommt; vermittelst des Hakens *D* wird er ganz hineingezogen, worauf man den Schieber *d* schließt, die Thüre *b* öffnet und den Wagen mit der Hand herausnimmt. Die heißen Gase, deren Temperatur 300° nicht übersteigen soll, treten durch *M* ein und durch *N* aus. Ein besonderer, sehr sinnreich construirter Apparat dient zum gleichmäßigen Füllen der sieben Einlagen jedes Wagens; hierfür sei auf das Original verwiesen.

Während des Trocknens verliert das Oxychlorid 60 bis 65 Proc. seines Wassers, zugleich mit 5 bis 8 Proc. seines Chlors in Form von HCl; nach dem Trocknen ist also die Menge des MgO größer als vorher. So wurde z. B. das Product, dessen Analyse bei Nr. 2 gegeben ist, nach dem Trocknen auf 73,36 Proc. des ersten Gewichts reducirt und bestand jetzt aus:

Verunreinigungen . . .	5,47	Proc.	
Wasser	21,62	„	
$MgCl_2$	44,45	„	= 33,30 Proc. Cl,
MgO	28,36	„	= 1,511 Aeq. von $MgCl_2$.

5. Operation. Zersetzung des Magnesiumoxychlorids. Diese Operation bietet Schwierigkeiten, da wegen der schlechten Wärmeleitung der Masse ein Erhitzen derselben auf Rothgluth von außen her nur durch eine enorme Brennstoffmenge bewirkt werden könnte; auch könnte man dann nicht, wie es für einen günstigen Verlauf des Processes nothwendig ist, die Erhitzung sehr schnell vornehmen.

Der von Boulouvard für den vorliegenden Zweck construirte Ofen ist wohl der sinnreichste Theil des ganzen Apparates. Er entlehnt seine Principien einerseits dem uralten Brot-Backofen, andererseits den Cowper'schen Gebläsewind-Erhitzern, giebt aber eine ganz eigenartige Lösung des schwierigen Problems.

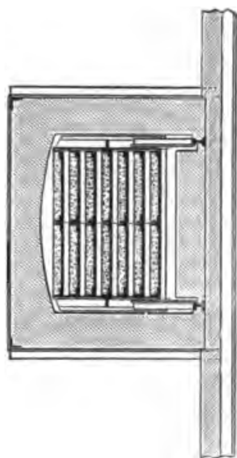
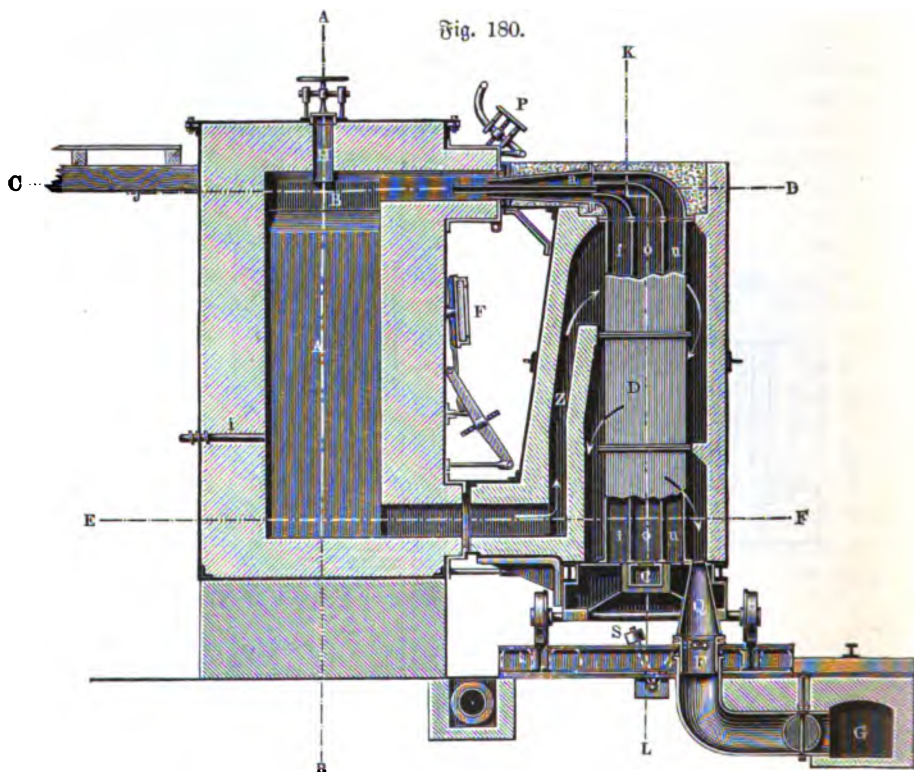


Fig. 178.

Fig. 179.

Fig. 180 zeigt den Ofen und den beweglichen Brenner im Längsschnitt, Fig. 181 im Horizontalschnitt, oben nach der Linie *CD*, unten nach der Linie *EF* in Fig. 180. In beiden sieht man den Brenner, so wie er während der Erhitzungsperiode steht. Fig. 182 zeigt einen Querschnitt des eigentlichen Ofens. Dieser besteht aus vier schmalen Kammern *A* mit sehr dicken Wänden, welche sich oben in die Verbrennungskammer *B* öffnen und unten mit den vier Horizontalcanälen *a* in Verbindung stehen. Der bewegliche Regeneratorbrenner (Fig. 180) besteht aus einem Systeme von gußeisernen Röhren, umgeben von

Fig. 180.



Mauerwerk, mit einem stark armirten eisernen Außenmantel. Die gußeisernen Röhren haben rechteckigen Querschnitt und sind jede durch zwei senkrechte Scheidewände in drei Abtheilungen *i, o, u* getheilt. Die mittleren Abtheilungen *o* führen Generatorgas, die seitlichen *i* und *u* Luft in die Verbrennungskammer *B*. Das Generatorgas kommt von dem Leitungsrohr durch das Ventil *N*, Fig. 181, die Röhren *V* und *C* und durch untere Oeffnungen in die mittleren Abtheilungen *o*, in denen es aufsteigt und durch die kleinen Röhren *d, d* in die Verbrennungskammer *B* gelangt. Die Verbrennungsluft streicht unten in die Abtheilungen *i* und *u* ein, durch diese hindurch und oben durch das breite, flache Rohr *T* nach *B*. Die kleinen Röhren *d, d* gehen durch *T* hindurch und ragen etwas darüber vor.

Die an dem festen Hauptgasrohr sitzende Röhre *V* und die an dem beweglichen Brenner sitzende Röhre *C* können bei *U* schnell verbunden oder getrennt werden.

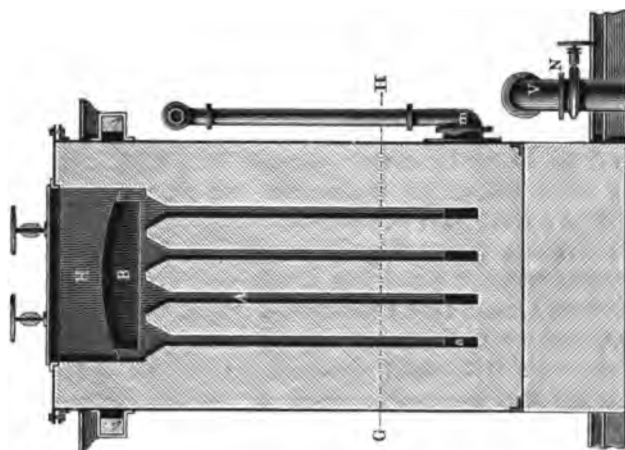


Fig. 182.

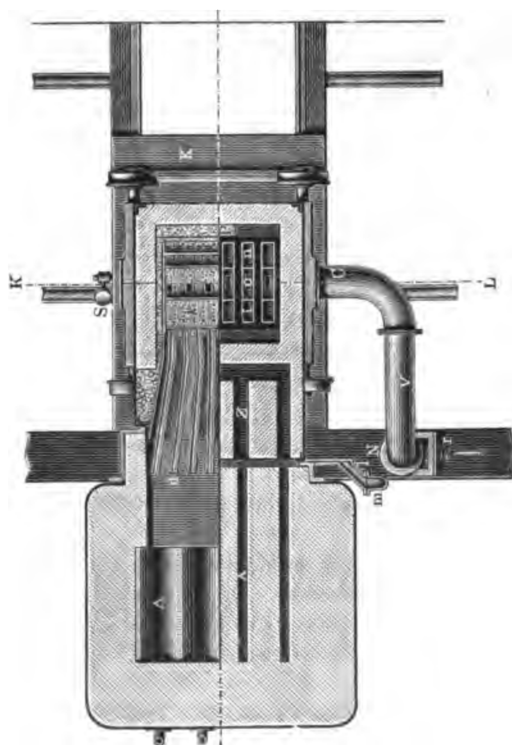


Fig. 181.

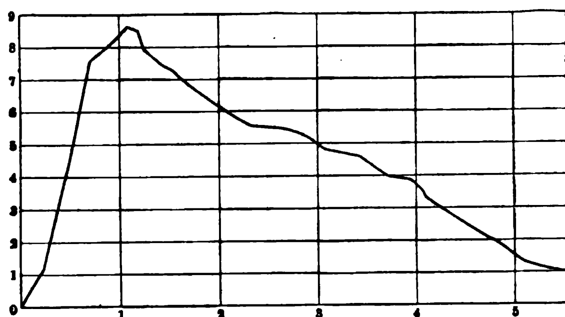
Die in *B* entstehende Flamme schlägt in die schmalen Kammern *A* oben hinein, tritt unten in *a* ein und gelangt durch *Z* in den Brenner, wo sie um

die rechteckigen Gußeisenröhren herumspült und durch *P* nach dem Canal *G* abgeführt wird. Auf diesem Wege wird das Generatorgas und die Luft vorgewärmt. *P* communicirt durch *Q* mit dem Gasabführrohre, und durch den Hebel *S* kann *Q* gehoben oder gesenkt werden. Der Brenner steht auf Rädern und Schienen und kann seitwärts fortgerückt werden, so daß immer ein Ofen dadurch geheizt wird, während in dem anderen Magnesiumoxychlorid zersetzt wird.

Die Arbeitsweise ist nun folgende. Die vier Kammern *A* eines Ofens werden auf die nöthige Temperatur gebracht; dann wird, unter passender Veränderung der Ventile ꝛc. der Brenner von dem Ofen entfernt und vor einen anderen Ofen gerückt. Die vier Kammern des ersten Ofens werden nun schnell durch die Oeffnung *H* mit Magnesiumoxychlorid in Stücken gefüllt und durch Oeffnungen in der Thür *E* wird Luft mittelst eines Aspirators eingesaugt. Durch die in den dicken Wänden des Ofens aufgespeicherte Wärme wird die Substanz rasch erhitzt, und aus den Kammern entweicht ein Gemenge von Dämpfen und Gasen, das sowohl Cl als HCl enthält, und durch *a* in den Raum bei *F* und von dort durch *l* in das Rohr *m* entweicht. Wenn die Zersetzung genügend weit gegangen ist, wird der Luftstrom abgestellt, die Thür *F* geöffnet und das Oxyd ausgezogen und durch *a* nach außen entfernt. Dann wird der Deckel von *H* wieder aufgesetzt, *E* geöffnet und der Brenner wieder zurückgebracht.

Die Entwickelung des Chlors wird durch die Curve Fig. 183 veranschaulicht, in der auf der Abscisse die Zeit nach der Beschickung (in Stunden), auf der Ordinate die Volumprocente des Gases an Chlor aufgetragen sind. Bei Operationen mit 408 bis 420 kg blieben von dem eingeführten Chlor im Rückstande 15 bis 19 Proc.; im freien Zustande wurden entwickelt 42,4 bis 45,2 Proc. und als Salzsäure 38,1 bis 40,0 Proc. Die Gase enthielten im Maximum 6,25 bis 7,78 Vol.-Proc. Chlor.

Fig. 183.



Nach Dewar's Ansicht wird anfangs viel Wasserdampf entwickelt, der entsprechend HCl bildet und fortführt. Dann bleibt wasserfreies $MgCl_2$ und MgO, und jetzt wird durch Sauerstoff MgO und freies Chlor gebildet. Die Reaction ist aber eine umkehrbare, so daß auch aus MgO und Cl_2 wieder $MgCl_2$ und O entstehen kann.

Kingzett (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 286) hat es wahrscheinlich gemacht, daß bei dem Weldon-Péchiney-Verfahren nicht allein die von den Erfindern angenommene Reaction: $MgCl_2 + O = MgO + Cl_2$ vor sich gehe, sondern daß die Magnesia gegenüber dem Chlorwasserstoff sich geradezu als kata-

lytische Substanz verhalte, also die Oxydation von HCl durch atmosphärischen Sauerstoff in ähnlicher Weise wie das Kupfererz beim *Deacon*-Verfahren begünstige; das freie Chlor bilde sich daher nicht nur aus dem ganz trockenen Magnesiumoxychlorid, sondern auch aus der Salzsäure, welche bei der Zersetzung des noch 20 Proc. Wasser enthaltenden Oxychlorids entstehe.

Fig. 184.

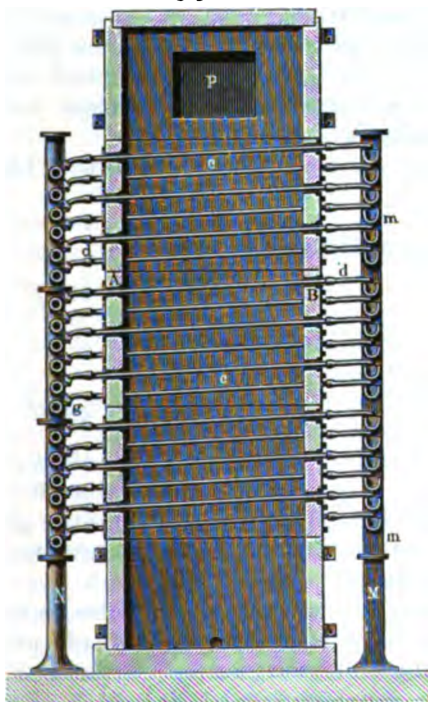
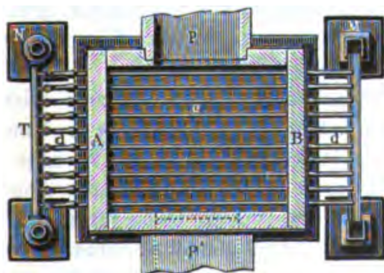


Fig. 185.



Die Absaugung der Gase erfolgt durch einen Zwei-Glocken-Aspirator, abgeschlossen durch eine concentrirte Chlorcalciumlösung, in der Chlor fast unlöslich ist. Dieser wirkt aber erst hinter den *Condensationsapparaten*, welche in folgender Reihe auf einander folgen: 1. ein Glasröhrenkühler, 2. eine Anzahl Steinzeugflaschen (Bombonnes), 3. ein gewöhnlicher Koksthurm. Der *Glasrohrkühler* ist speciell dazu ersonnen, um die heißen, verdünnten Gase schnell und gründlich abzukühlen. Er besteht aus einem Steinthurme, bei dem zwei gegenüberliegende Seiten mit vielen Löchern durchbohrt sind. Durch je zwei solcher Löcher geht ein Glasrohr hindurch, und zwar in etwas schiefer Lage. Die aus dem Thurme hervorragenden Enden der Glasröhren sind an der niedrigeren Seite durch Kautschuk mit eisernen Wasserröhren, an der höheren Seite ebenfalls durch Kautschukausläufe mit Abflußrinnen verbunden; kaltes Wasser strömt fortwährend durch und muß die Röhren wegen ihrer geneigten Lage immer ganz voll halten, so daß sie nicht durch die heißen Gase zum Springen kommen. Dies wird durch Fig. 184 u. 185 verdeutlicht. Das zu kühlende Gas strömt oben ein, umspült die Kühlröhren und tritt unten aus; die im Thurme sich condensirende Flüssigkeit läuft unten aus. Wenn ein Glasrohr bricht, so merkt man es sofort daran, daß es kein Wasser mehr in die offene Ablaufrinne abgiebt; es kann dann ohne alle Störung der Arbeit sofort ausgewechselt werden.

Aus dem Kühler geht das Gas in die Bombonnes und dann in den Koksthurm; die aus allen gemischte Säure zeigt 12° B., könnte aber durch passende

Maßregeln leicht stärker gemacht werden. Das von Salzsäure befreite Chlorgas geht nun in den Aspirator und von da an den Verbrauchsort.

Die aus dem Zersetzungsofen herauskommende Magnesia kommt in ein mit mechanischem Rührwerk versehenes Gefäß mit Wassermantel, und wird hier abgekühlt und darauf in einem rotirenden Siebe gesiebt. Etwa $^6/_7$ geht als feines Pulver hindurch, das kaum 4 Proc. Chlor enthält; $^1/_7$ bleibt auf dem Siebe zurück. Letzteres ist kaum verändertes Oxychlorid, das sofort mit Oxychlorid von der vierten Operation gemischt und wieder verarbeitet wird. Bei Verarbeitung von Staßfurter Product wird man aus 100 Thln. $MgCl_2$, $6\,H_2O$ einen Rückstand von 20 Thln. MgO bekommen; die darin enthaltenen 4 Proc. Cl betragen nur 2,3 Proc. des Chlorgehaltes der ursprünglichen Substanz.

Das gesammte Chlor, das als $MgCl_2$ in den Proceß eintritt, vertheilt sich wie folgt:

	Proc.	Proc.
Verloren, mechanisch in den verschiedenen Stadien .	5,00	
" beim Trocknen	6,27	11,27
Wieder in den Proceß eingeführt		
mit dem Rückstande	13,30	
als condensirte Salzsäure	35,29	48,59
Im freien Zustande gewonnen		40,14
		100,00

Diese 40,14 Proc. freies Chlor sind aus 100 — 48,59 = 51,41 Chlor gewonnen, wonach man, bei Einrechnung des wieder in den Proceß zurückkehrenden, 78 Proc. des Chlors als solches nutzbar macht.

Ein besseres als das eben beschriebene Resultat kann erwartet werden, wenn die Temperatur des Ofens erheblich über die bis dahin erreichte (1000°) gesteigert werden kann. Der Ofen in Salindres hat zwei Abtheilungen mit je neun Kammern, jede 3 m hoch, 1 m lang und 0,08 m breit. Eine solche Einheit sollte in 24 Stunden 1000 kg freies Chlor liefern, nämlich drei Operationen pro Abtheilung, also zusammen sechs, von je 170 kg Chlor. Der gegenwärtige Heizapparat gestattet es aber, zusammen nur zwei Operationen zu machen; bei verbesserter Heizung glaubte Dewar, daß man auf fünf Operationen kommen würde.

Die im Original gegebenen Kostenberechnungen sollen hier nicht wiedergegeben werden. Es genüge zu sagen, daß nach Péchiney's Angabe der damals zu Salindres arbeitende Apparat gestattete, 1000 kg Chlor zu 209 Frcs. zu erzeugen (ohne die Kosten für HCl oder $MgCl_2$ zu rechnen); daß er aber glaubte, bei einem größeren und besser construirten Apparate 1000 kg Chlor für 118 Frcs. machen zu können, wovon 48 Frcs. für Kohlen. Dies glaubte Dewar für englische Verhältnisse auf 94 Frcs. reduciren zu können, d. h. die Kosten des gewöhnlichen Weldon-Chlors ohne Berechnung der Salzsäure. Der Vortheil des neuen Verfahrens würde nun der sein, daß man statt 33 Proc., wie beim alten Weldon-Verfahren, 78 bis 80 Proc. des Chlors der Salzsäure nutzbar machen würde, also auf jede Tonne Chlor den Werth von zwei Tonnen HCl ersparen würde,

den Dewar = 5 Pfd. Strl. 12 Sh. setzt. Im Ganzen soll nach Dewar eine Tonne Chlor, bei Berechnung des Werthes von einer Tonne HCl = 2 Pfd. Strl. 16 Sh., in England kosten, nach dem alten Weldon-Verfahren 13 Pfd. Strl. 1 Sh., nach dem Weldon-Péchiney-Verfahren 7 Pfd. Strl. 9 Sh., aber in Staßfurt, wo das Chlormagnesium nichts kostet, nur 5 Pfd. Strl. (sogar ohne etwas für die dabei gewonnene Magnesia zu rechnen). Er schließt daraus, daß die Chlorindustrie nach Staßfurt auswandern werde. Die Anlagekosten pro Tonne Chlor in 24 Stunden schätzte Péchiney auf 120000 Frcs., oder zweimal soviel wie für einen alten Weldon-Apparat. [Vermuthlich würden die Anlagekosten viel höher als hier angenommen kommen, und auch die Unterhaltungskosten des ebenso sinnreich ausgedachten, wie complicirten Apparates eine sehr bedeutende Höhe erreichen.]

Daß der Weldon-Péchiney-Proceß, auf Salzsäure angewendet, mit dem verbesserten Deacon-Hasenclever-Proceß nicht concurriren kann, scheint ausgemacht zu sein. Bei letzterem braucht man viel weniger complicirte und theure Apparate, und erhält erheblich mehr Chlor, nämlich bei Einrechnung der wiedergewonnenen Salzsäure 88 Proc. Der beste Beweis hiervon ist der, daß in Salindres selbst das Verfahren wieder aufgegeben worden ist. Es war ja von Weldon, Péchiney und Dewar selbst vorausgesagt worden, daß der eigentliche Platz für dieses Verfahren in Staßfurt sei; aber von den dortigen Fabrikanten hat, nach gründlicher Untersuchung, keiner sich zur Einführung des Verfahrens entschlossen. Es steht jedoch in Arbeit in Szakowa (Galizien), wo es auf Chlormagnesium angewendet wird, das aus dem Chlorcalcium der Ammoniaksodafabrikation nach dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren (Bd. II, S. 742) mit Magnesia und Kohlensäure dargestellt wird. Dort wird es nur auf chlorsaures Kali angewendet, von dem täglich 400 kg erzeugt werden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 709).

Den theoretischen Wärmebedarf im Weldon-Péchiney-Verfahren berechnet F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 549) wie folgt, für ein Kilogramm-Molekül (35,5) Chlor:

Chemische Arbeit	13500 Cal.
Erhitzung der Luft	62000 „
„ „ Magnesia	24400 „
„ des Wasserdampfes . . .	37900 „
„ von Chlor und HCl . . .	11200 „
	149000 Cal.

Dazu kommt der Verlust durch Leitung und Strahlung von Mauerwerk. Der Kühler hat eine den Beträgen 62000 + 37900 + 11200 = 111100 Cal. entsprechende Arbeit zu verrichten, was für Berechnung des Wasserverbrauches in Betracht kommt.

Eschellmann (Chem. Ind. 1889, S. 51) giebt eine ganz ins Einzelne gehende Berechnung des theoretischen Wärmebedarfes bei dem Weldon-Péchiney-Verfahren, die bei allem aufgewendeten Scharfsinn keinerlei praktischen Werth hat, da am Schlusse der Zweifel übrig bleibt, ob man in Wirklichkeit die sechsfache oder

neunfache Menge der theoretischen brauchen wird (vermuthlich noch weit mehr als die letztere Menge, welche Péchiney als eine hoffentlich zu erreichende hinstellt, während er praktisch damals $1^1/_2$ mal so viel brauchte!) Eschellmann stellte dem Verfahren eine sehr günstige Prognose; er berechnet dabei die Kosten einer Tonne Chlorkalk in Staßfurt auf 70 Mk., ohne den Werth von einer Vierteltonne Magnesia zu rechnen, und er berechnet die Kosten einer Tonne Kaliumchlorat bei der Combination des Muspratt-Eschellmann'schen Magnesiaverfahrens mit der Aufarbeitung des dabei entstehenden Chlormagnesiums nach Péchiney-Weldon auf 522 Mk. Beides würde gegenüber den damaligen und heutigen Preisen jener Artikel ganz ungeheure Profite bedeuten; aber trotzdem hat sich Niemand entschlossen, die Sache zu versuchen, und seit dem Emporkommen der Elektrolyse wird dies noch weniger wahrscheinlich sein.

Die Praktiker haben also augenscheinlich den Berechnungen von Péchiney, Eschellmann und anderen ähnlichen nicht getraut (vergl. darüber Rahnsen in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 673), sind auch jedenfalls durch die Complicirtheit und Kostspieligkeit der Anlage abgeschreckt worden. Aber das Verfahren nimmt doch technologisch immerhin sehr großes Interesse in Anspruch, und kann möglicherweise noch einmal in den Vordergrund treten; jedenfalls verdient es durch die sinnreiche Construction der Apparate, die für so manche andere Zwecke vorbildlich sein kann, die ihm hier gewidmete, zu seiner jetzigen Bedeutung freilich nicht im Verhältniß stehende, ausführliche Behandlung.

Die folgenden Verfahren zeigen mehr oder weniger Analogie mit dem Weldon-Péchiney-Verfahren.

Wilson (Engl. Pat. Nr. 3098, 1885) läßt Magnesiumchloridlaugen soweit eindampfen, daß eine Probe beim Abkühlen erhärtet, und läßt sie dann in einen Ofen einlaufen, auf dessen Herd noch Rückstände von einer früheren Operation vorhanden sind, welche die Lauge aufsaugen, worauf man im Luftstrome erhitzt, um Chlor zu erhalten (oder im Wasserdampfstrome, wenn man HCl darstellen will).

Die Vereinigten Chemischen Fabriken in Leopoldshall (Deutsch. Pat. Nr. 43 500) wenden eine mechanische Vorrichtung zum Formen des Magnesiumoxychlorids an.

Gamble (Engl. Pat. Nr. 11 581, 1888) will das Magnesiumoxychlorid in einem Drehofen zersetzen. Mühlig (Deutsch. Pat. Nr. 51 183) will dazu einen „Kreuzstrom"-Gasofen verwenden.

Lyte und Tatters (Deutsch. Pat. Nr. 56 454; Engl. Pat. Nr. 17 217, 1889) wollen auf verschiedenen Wegen ein poröseres Magnesiumoxychlorid darstellen, und verwenden zur Darstellung von wasserfreiem $MgCl_2$ das Ammonium-Doppelsalz.

Rahmdohr, Blumenthal u. Co. (Deutsch. Pat. Nr. 19 259) mischen auf 40 bis 50° B. eingedampfte Chlormagnesiumlösung mit 4 bis 10 Proc. Magnesit und erhitzen unter Ueberleitung von Luft zur Rothgluth.

Nithack (Deutsch. Pat. Nr. 30 742) bringt die heiße, concentrirte Lösung in zerstäubtem Zustande mit heißen Mauerflächen in Berührung.

Lyte (Engl. Pat. Nr. 6333, 1890) beschreibt wieder eine andere Methode zur Darstellung von Magnesiumoxychlorid.

Chlor aus wasserfreiem Magnesiumchlorid.

Während das Weldon-Péchiney-Verfahren und die sich daran anschließenden Erfindungen die bei der Verarbeitung von wasserhaltigem Chlormagnesium in Folge der Abspaltung von Salzsäure auftretende Schwierigkeit durch Bildung eines Oxychlorids zu vermeiden suchen, beschäftigt sich eine andere Reihe von Erfindungen mit der Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium unter solchen Umständen, daß wenig oder keine Salzsäure abgespalten wird, um das $MgCl_2$ dann durch Luftsauerstoff in Magnesia und Chlor zu spalten.

Die Kaliwerke Aschersleben (Deutsch. Pat. Nr. 32 338) erhitzen das krystallisirte $MgCl_2$, $6 H_2O$ in einem Vacuum bei einer stets unter seinem Schmelzpunkte bleibenden Temperatur; andere Patente (Nr. 34 404 und 36 916) beschreiben Vacuumapparate für diesen Zweck.

Konther (Deutsch. Pat. Nr. 41 351) glaubt die Zersetzung des Magnesiumchlorids durch Zusatz von Chlorcalcium befördern zu können.

Ad. Vogt (Deutsch. Pat. Nr. 37 083) beschreibt eine Verbindung eines (dem Malétra-Ofen, Bd. I, S. 232, durchaus ähnlichen) Etagenofens mit einer horizontalen rotirenden Eisentrommel; die in der letzteren eingedickte Masse wird, sobald sie fest ist, auf den Etagen allmälig von oben nach unten geschafft. Um hierbei Chlor darzustellen, wird kohlensäurefreie, in Regeneratorkammern zum Glühen erhitzte Luft durch den Ofen getrieben.

Die Oefen von Heinzerling und Schmid (Deutsch. Pat. Nr. 41 996, 47 197, 48 845) sind schon Bd. II, S. 373, beschrieben worden, weil sie mehr für Salzsäureproduction bestimmt sind.

Solvay (Deutsch Pat. Nr. 51 084) erhitzt krystallisirtes $MgCl_2$, $6 H_2O$ in einem Luftstrome nicht über 120°, wobei man 80 Proc. des Wassers entfernen soll, ohne daß Schmelzung eintritt oder Cl oder HCl entweicht [?]. Besser rührt man aber vorher 50 Proc. wasserfreies $MgCl_2$ ein, worauf man ohne Schmelzung auf 300 bis 400° gehen kann. Die Luft wird vorher mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknet und nimmt dann allen Wasserdampf mit, so daß wasserfreies $MgCl_2$ entsteht. Dieses wird nun im geschmolzenen Zustande mit heißer Luft behandelt und giebt dann sein Chlor ab. Hierfür werden specielle Apparate beschrieben. Diese Behandlung im geschmolzenen Zustande soll die Uebelstände bei der Behandlung von Magnesiumchlorid im pulverigen Zustande vermeiden lassen.

Schlösing (Deutsch. Pat. Nr. 44 508) concentrirt die Chlormagnesiumlauge in offenen Pfannen bis zu einer Temperatur von 165 bis 170°; weiter wird in einem Flammofen unter Umrühren erhitzt, bis die Masse körnig wird und nur noch 30 Proc. H_2O enthält, wobei 3 bis 5 Proc. des Chlors als HCl entweichen, die man condensirt; beim weiteren Erhitzen zur Rothgluth von außen erhält man ein Gemenge von MgO und $MgCl_2$ mit 40 bis 50 Proc. Chlor, das mit 20 bis 30 Proc. Magnesia zu Briquettes gepreßt wird und dann im Luftstrome bei dunkler Rothgluth ein Gasgemenge mit 30 Vol.-Proc. Chlor abgeben soll. Sein engl. Pat. Nr. 11 821, 1887 beschreibt einen zu diesem Zwecke dienenden Schachtofen, bestehend aus drei concentrischen Ringen. Zwischen dem innersten und mittleren Ringe befinden sich eine Anzahl senkrechter 10 bis 15 cm

weiter Heizcanäle; der Raum zwischen dem mittleren und dem äußeren Ringe ist mit einem als Wärmespeicher zur Vorwärmung der Luft dienenden Gitterwerk von Ziegelsteinen ausgefüllt. Der Betrieb ist continuirlich. Die Masse von Briquettes wird in dem innersten Schachte, der also als Gefäßofen dient, durch die mittleren Canäle von außen erhitzt; dies geschieht durch die in den Wärmespeichern vorgewärmte Luft, die dann in den Schacht eintritt und dort aus dem Chlormagnesium Cl austreibt. Um dabei die Zersetzung des Chlorids möglichst zu verringern, und möglichst viel wasserfreies $MgCl_2$ zu erzielen, muß in der Atmosphäre des Gefäßofens eine möglichst große Spannung von HCl herrschen. Zu diesem Zwecke muß man folgende Betrachtung anstellen (vergl. meine Mittheilungen, die auf Schlösing's persönlichen Angaben beruhen, in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 699).

Nimmt man die Erhitzung in einem Luftstrome vor, so entweichen nach den Gesetzen der Dissociation neben einander Salzsäure, Wasserdampf und freies Chlor; es stellt sich eben jedesmal ein den Umständen der Partialspannung der Gase entsprechendes chemisches Gleichgewicht ein, welches verhindert, daß einer der drei genannten Körper für sich allein erzeugt wird. Will man dies thun, so muß man bei der Dissociation des Chlormagnesiumhydrats die Bedingung des chemischen Gleichgewichtes verschieben, was man nach verschiedener Richtung hin thun kann. Nimmt man z. B. die Erhitzung des wasserhaltigen Chlormagnesiums im Wasserdampfstrome vor, so kann man allmälig sämmtliche Salzsäure austreiben, und reines MgO im Rückstande behalten (hierauf beruht u. A. das Verfahren von Heinzerling und Schmid, Bd. II, S. 373). Umgekehrt kann man aber auch die Erhitzung im trockenen Salzsäurestrome vornehmen; alsdann wird nur das Wasser des Chlormagnesiumhydrats ausgetrieben und bleibt schließlich wasserfreies $MgCl_2$ zurück [dies ist schon viele Jahre vor Schlösing von Dumas gezeigt worden und wurde auch seitdem von anderer Seite, speciell von H. Gall, untersucht; doch sind die Versuche des letzteren nicht zur Veröffentlichung gekommen]. Hat man einmal wasserfreies Chlormagnesium in Händen, so ist die Darstellung des Chlors eine äußerst einfache Sache; man braucht nur einen trockenen Luftstrom bei dunkler Rothgluth (450°) darüber zu leiten, um allen Sauerstoff desselben quantitativ gegen Chlor auszutauschen und ein Gas mit 30 bis 35 Proc. Chlorgehalt (der Rest natürlich Stickstoff) zu erhalten. Die Reaction ist also einfach:



$$MgCl_2 + O = MgO + Cl_2.$$

Es kommt also zunächst darauf an, die Trocknung des Chlormagnesiumhydrats im Salzsäurestrome zu einer praktischen Operation zu gestalten. Schlösing's Patent von 1887 sucht dies in der Weise zu thun, daß das anfangs entweichende, sehr viel Wasser und wenig Salzsäure enthaltene Gasgemenge für sich condensirt, mit Magnesia neutralisirt und das Chlormagnesium wieder verwendet wird. Im späteren Stadium aber entweicht hauptsächlich HCl, welches gar nicht mehr genug Wasser zur Condensation vorfindet, daher großentheils gasförmig bleibt, durch eine Pumpe abgesogen und wieder in den vorderen Eingang der Retorte zurückgetrieben wird. Durch diese Circulation von Salzsäure entsteht genügende Spannung dieses Gases, um einen Rückstand von 60 bis 80 Proc.

$MgCl_2$ und 40 bis 20 Proc. MgO zu erhalten. Gerade diese Mischung von Chlormagnesium und Magnesia ist vortheilhaft, weil dadurch das Schmelzen des ersteren verhindert und das Durchdringen der Gase ermöglicht wird. Auch sonst muß der Proceß so geführt werden, daß die Masse immer porös bleibt und entnimmt dabei Schlösing augenscheinlich dem Weldon-Péchiney-Verfahren der absichtlichen Mischung von Chlormagnesium und Magnesia mehr, als sein Patent verdeutlicht. Eschellmann (Chem. Ind. 1889, S. 31) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß bei Schlösing mindestens 37 Proc. des Chlors als Salzsäure zurückkommen, und die Operation der Trocknung des Chlormagnesiums im HCl-Gas als eine sehr kostspielige und schwierige erscheint.

Nach der 1889 von Schlösing gegebenen Auskunft sollte dieses Verfahren in Nordengland (von Bell Brother) zur Ausführung vorbereitet sein; doch ist darüber nichts Weiteres bekannt geworden. Vermuthlich ist nichts daraus geworden, denn Schlösing patentirte 1891 einen neuen Ofen (Deutsch. Pat. Nr. 63 279; Engl. Pat. Nr. 11 469 und 11 470, 1891) mit genauer Beschreibung des anzuwendenden Verfahrens, das aber bisher kaum zur Ausführung gekommen ist. Hiernach soll man die Magnesiumchloridlösung zuerst in eisernen kreisrunden Pfannen mit flachem Boden und mechanischem Rührwerk durch Gasfeuerung eindampfen, bis es krümelig geworden ist, dann die Erhitzung in drei übereinander liegenden, gußeisernen wagerechten Cylindern, die auf dunkle Rothgluth erhitzt sind, fortsetzen, wobei in früher beschriebener Weise HCl durchgeleitet und die Substanz durch eine inwendig angebrachte Transportschraube allmälig von einem Ende der Retorte zu dem anderen geschafft wird. Hier geht die Masse in weißes, wasserfreies Magnesiumchlorid über, das nun in horizontale Gasretorten kommt, auf deren Boden, etwas oberhalb desselben, durchlöcherte Platten liegen, auf denen das Chlormagnesium in einer Schicht von 20 cm Dicke ausgebreitet ist. Oben in die (auf Dunkelrothgluth gehaltenen) Retorten wird Luft eingeleitet und das wegen seiner Schwere auf den Boden sinkende Chlorgas unter dem Doppelboden abgeleitet.

Die wichtigsten Versuche zur Gewinnung von Chlor (und Salzsäure) in Staßfurt selbst sind von dem Salzbergwerke Neu-Staßfurt gemacht worden und sollen auch soweit zu einem Erfolge geführt haben, daß dort etwas von diesen Körpern wirklich fabricirt wird, anscheinend noch nicht in größerer Menge. Bei dem großen Geheimniß, mit dem diese Sache umgeben wird, kann hier nur nach den Patenten referirt werden, was auch in aller Kürze geschehen soll, da dieselben eine Menge verschiedener Ofenconstructionen enthalten, von denen natürlich die meisten ihrem Zwecke nicht entsprochen haben können. Principiell ist natürlich hierbei gar nichts Neues mehr zu erwarten; immer werden wieder dieselben Reactionen: $MgCl_2, H_2O = MgO + 2HCl$ und $MgCl_2 + O = MgO + Cl_2$, in Anwendung kommen, und es kann sich nur darum handeln, technisch vollkommenere Mittel für diesen Zweck, als früher, auszusinnen und zu erproben.

Das erste der Patente jener Firma (Nr. 36 673) beschreibt Flammöfen mit geneigter Sohle, auch in Verbindung mit Schachtöfen. Pat. Nr. 46 215 betrifft Muffelöfen, von denen mehrere über einander errichtet sind, und die unabhängig von einander betrieben werden können. Pat. Nr. 47 043 giebt einen Muffelofen,

aus dem das Magnesiumchlorid in eine stehende Retorte fällt, aus der die Masse unten ausgezogen wird. Die Decke der Muffeln soll in eigenthümlicher Weise aus aufgehängten röhrenförmigen Steinen hergestellt werden, durch welche die Heizgase hindurch ziehen. Nach Pat. Nr. 54 830 sollen die Arbeitssohlen treppenförmig gemacht werden, um das mehr zersetzte Material von dem weniger zersetzten getrennt zu halten. Pat. Nr. 51 209 beschreibt die Retorten aus feuerfesten Steinen. Das Pat. Nr. 55 461 schreibt vor, die heißen, salzsauren Gase durch krystallwasserhaltige Salze abzukühlen, welche beim Schmelzen Wärme binden, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorstrontium.

Nach einer Nachricht in der Chem. Ind. 1892, S. 468, soll die eine der Staßfurter Firmen, welche Chlormagnesium zersetzen, dies aufgegeben haben, und die andere soll daraus nicht Chlor sondern Salzsäure darstellen, die dann nach dem alten Weldon-Verfahren auf Chlor verarbeitet wird.

V. Chlor aus Ammoniumchlorid.

Bei der Ammoniaksodafabrikation wird alles Chlor des in Soda verwandelten Kochsalzes in Chlorammonium übergeführt, aus dem das Ammoniak bis heute allgemein durch Erhitzen mit Kalk ausgetrieben wird. Da hierbei das Chlor in die chemisch zu fest gebundene Form von Chlorcalcium übergeht, und die Versuche, aus diesem oder auch durch Substitution von Magnesia für Kalk, das Chlor in Freiheit zu setzen, für die Ammoniaksoda bisher ohne ökonomischen Erfolg geblieben sind, so erscheinen die Bestrebungen gerechtfertigt, die Salmiaklaugen in anderer Art zu behandeln, um das Chlor derselben zu verwerthen.

In allen Fällen werden die Mutterlaugen der Ammoniaksodafabrikation erst durch systematisches Erhitzen der flüchtigen Ammoniakverbindungen beraubt (S. 95). Sie enthalten dann neben dem Salmiak noch große Mengen von Chlornatrium, und auf alle Fälle muß auch dieses zuerst so gut wie möglich abgeschieden werden, was sich beim Eindampfen der Laugen in der Siedehitze dadurch ergiebt, daß das Chlornatrium bei größerer Concentration in der Lauge unlöslich wird und durch Aussoggen entfernt wird. Nach manchen Erfindern soll der Werth des so gewonnenen Chlornatriums die Kosten des Eindampfens bezahlen; doch wird dies an der Mehrzahl der Orte, wo überhaupt Ammoniaksoda fabricirt wird, nicht zutreffen, da dort das Kochsalz in Form von concentrirter Lauge so gut wie gar keinen, und auch in fester Form einen zu geringen Werth hat.

Bei dem Mond'schen, weiter unten zu beschreibenden, Verfahren zur Zersetzung des Salmiakdampfes durch Magnesia soll die Abscheidung des Salmiaks aus den von NaCl befreiten Laugen durch Ausfrieren mittelst Kältemaschinen vorgenommen werden. Nach Quincke (Chem. Ind. 1893, S. 11) muß dabei die Temperatur bedeutend unter 0° gehen und dem auskrystallisirenden Salmiak ist Ammoniumbicarbonat, Kochsalz und Natriumbicarbonat beigemengt, die aber später kaum störend wirken werden. Das darauf folgende Trocknen werde kaum größere Schwierigkeiten machen.

Schreib (Chem.-Ztg. 1894, S. 1952) macht darauf aufmerksam, daß er den ersten Theil des Mond'schen Verfahrens, die Abscheidung des Salmiaks aus

den Laugen der Carbonisation durch Ausfrieren, schon 1885 patentirt habe (vgl. S. 113). Hierbei komme keineswegs die Abkühlung allein in Frage, sondern auch sehr wesentlich die Verdrängung des Salmiaks aus der Lösung durch Chlornatrium, so daß man nicht unter 4° abzukühlen braucht. Die dann vom Salmiak abfiltrirte Lauge kann direct wieder in den Carbonisationsproceß zurückgehen; sie enthält neben 23 Proc. Kochsalz noch 6 Proc. Salmiak, die nichts dabei schaden. Man erspart also das sonst verlorene Kochsalz und die Destillation großer Flüssigkeitsmengen.

Wir haben schon früher (S. 115) die Verfahren von Mond, Gilloteaux und Witt kennen gelernt, welche alle bezweckten, aus den Salmiaklaugen das Chlor in Form von Salzsäure auszutreiben, ohne übrigens dabei praktischen Erfolg zu erzielen. Wir behandeln hier nur die Verfahren, bei denen das Chlor aus dem Salmiak gleich in freier Form erhalten werden soll. Eine selbstverständliche Bedingung für jedes hier in Betracht kommende Verfahren ist die, daß dabei das Ammoniak, dessen Werth weit überwiegend ist, ohne nennenswerthen Verlust wiedergewonnen werden muß, ebenso wie bei dem gewöhnlichen Verfahren der Destillation mit Kalk.

Vale (Engl. Pat. Nr. 14 001, 1887) will Salmiak, gemischt mit Manganoxydoxydul (Mn_3O_4), in einer Retorte erhitzen. Bei 130° beginnt das NH_3 zu entweichen und bei 325° ist dies beendigt. Man erhitzt dann noch längere Zeit unterhalb 350° unter Darüberleiten eines indifferenten Gases, um alle Feuchtigkeit auszutreiben. Alsdann wird die Temperatur auf 400° erhöht und trockene, heiße Luft durch die Retorte geleitet, wobei sich ein Gas mit 9 bis 12 Vol.-Proc. Chlor entwickeln soll. Der entchlorte Rückstand wird von Neuem mit Salmiak gemischt und wieder verwendet; wenn der Salmiak noch Kochsalz u. dergl. enthält, so muß er von Zeit zu Zeit durch Waschen davon befreit werden. Nach einem neuen Patente (Nr. 15 649, 1889) soll man gepulvertes Manganoxyd in geschmolzenem Chlorzink suspendiren und Salmiak hineinbringen; wenn das NH_3 entwichen und der Rest desselben durch kalte, trockene Luft ausgetrieben ist, soll man das entstandene Manganchlorür durch heiße, trockene Luft in regenerirtes Manganoxyd und Chlorgas (12 bis 20 Vol.-Proc.) zerlegen.

Der Verein für chemische Industrie in Mainz (Engl. Pat. Nr. 3322, 1886) läßt die Dämpfe von Chlorammonium über irgend welches Manganoxyd bei einer die Rothgluth nicht erreichenden Temperatur streichen. Bei Anwendung von MnO ist die Reaction:



$$MnO + 2\,NH_4Cl = MnCl_2 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Wenn man nun über den Rückstand heiße Luft streichen läßt, so erhält man MnO und Chlor:



$$MnCl_2 + O = MnO + Cl_2.$$

Zielbewußte Versuche zur directen Gewinnung von Chlor aus Chlorammonium wurden hauptsächlich von Mond gemacht, (zunächst durch die Deutsch. Pat. Nr. 40 685, 40 686; Engl. Pat. Nr. 65, 66, 1049, 3238 und 8308 von 1886, vergl. oben S. 492). Man bringt Salmiakdämpfe in Berührung mit Nickeloxyd (oder den Oxyden vieler anderer Metalle, welche jedoch nicht so

günstig wirken, oder Verbindungen dieser Metalloxyde mit nicht flüssigen Säuren, wie Kieselsäure, Phosphorsäure ꝛc.) bei einer Temperatur von 400°, wodurch das Chlor zurückgehalten wird, während Wasserdampf und Ammoniak fortgehen und das letztere wie gewöhnlich condensirt wird. Die Reaction ist also:



$$NiO + 2\,NH_3 + 2\,HCl = NiCl_2 + H_2O + 2\,NH_3.$$

Zur völligen Austreibung des Ammoniaks wird nach späterer Vorschrift ein chemisch nicht einwirkendes Gas, z. B. Generatorgas oder das aus der Ammoniaksoda entweichende, größtentheils aus Stickstoff bestehende Gas durch den Apparat getrieben, unter Anwendung einer Vacuumpumpe. Wenn man das so gebildete Chlorid der Wirkung von auf 450° überhitztem Wasserdampf aussetzt, wird NiO zurückgebildet und das Chlor als HCl abgegeben. Wird aber statt dessen auf 500° erhitzte trockene Luft hindurchgetrieben, so wird das Chlor als solches in Freiheit gesetzt: $NiCl_2 + O = NiO + Cl_2$. In beiden Fällen wird das Nickeloxyd regenerirt, und der Proceß kann sofort mit frischen Salmiakdämpfen wiederholt werden. Das Nickeloxyd bleibt also immer an derselben Stelle. Es wird angewendet in Form von Bimssteinstücken, die mit Nickelchlorür imprägnirt und dann ausgeglüht werden, oder von Klumpen, die man mittelst klebender Substanzen unter Zusatz von Sägespänen formt und durch Ausglühen in eine poröse Masse verwandelt. Diese Contactmasse wird in eiserne, inwendig mit dünnen Chamotteplatten gefütterte Retorten gebracht, von denen eine Anzahl schief im Winkel von 30° in einem Ofen liegen. Die Hitze wird während des ersten Stadiums, wo Salmiakdämpfe durchstreichen, auf 400°, während des zweiten, wo Luft durchstreicht, auf 500 bis 550° gehalten. Die Luft wird vorher durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und dann in einem Gebläsewinderhitzer (vergl. S. 342) auf 500° erhitzt. Man soll dabei ein Gas mit 5 bis 7 Vol.-Proc. Chlor erhalten.

Da das Eisen der Retorte von den Dämpfen und Gasen angegriffen wird, so soll man am besten inwendig emaillirtes oder mit Thon, Graphit, Gyps, Schwerspath gefüttertes Eisen anwenden, oder eine dünne Thonretorte einsetzen und den Zwischenraum mit Eisenbohrspänen ausfüllen, oder inwendig vernickeltes Eisen u. dergl. anwenden.

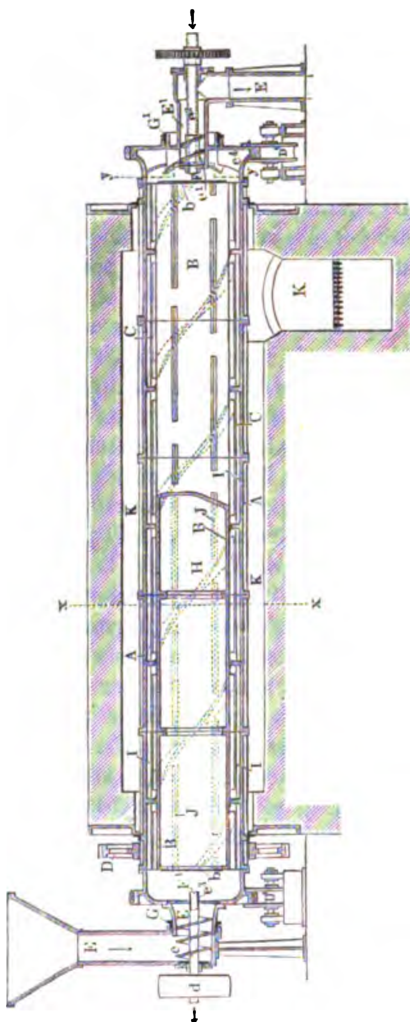
Anfangs erwähnt Mond ein Verfahren, wobei man die Retorten halb mit Nickeloxydul, halb mit festem Salmiak füllt und letzteren in der Retorte selbst zum Verdampfen bringt. Aber er scheint bald dazu übergegangen zu sein, die Salmiakdämpfe in einem besonderen Apparate zu entwickeln und dann erst durch das Nickeloxyd durchzuleiten. Die Verdampfung des Salmiaks im großen Maßstabe macht aber erhebliche Schwierigkeiten, weil die Substanz nicht schmilzt, die Dämpfe die festen Theilchen umgeben und die Wärme von außen nicht durchdringen lassen. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, soll man nach dem Engl. Pat. Nr. 10 956, 1887 (das Deutsch. Pat. Nr. 47 514 ist, wie alle folgenden, im Namen der Deutschen Solvay-Werke genommen) den festen Salmiak allmälig in ein Bad von geschmolzenem Chlorzink einführen, das sich in einem mit Thon gefütterten Gußeisenkessel oder einem Nickelkessel befindet; oder man soll die Verdampfung in einem Vacuum oder einem Strome eines inerten Gases vornehmen, das die Tension der Salmiakdämpfe verringert.

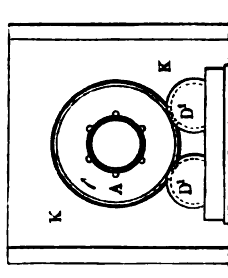
Ferner soll man, weil die Contactsubstanz nach Austreibung des Ammoniaks noch hartnäckig Wasser zurückhält, das im nächsten Stadium schädlich wirkt, die Behandlung mit inerten Gasen auch nach der Austreibung des Ammoniaks noch fortsetzen, so lange als noch HCl entweicht, das man in einen anderen Condensationsapparat führt. Die später durch Behandlung mit heißer Luft erhaltenen Gase, welche neben Chlor immer noch etwas HCl enthalten, sollen durch Metalloxyde u. dergl. geführt werden, welche zwischen 100 und 500° erhalten werden und alles HCl, aber kein Chlor zurückhalten. Bei späterer Behandlung mit heißer Luft geben sie das Chlor ebenfalls im freien Zustande ab. Man kann hierbei drei übereinander liegende Retorten anwenden; in der obersten wird das Material mit den Gasen in Berührung gebracht, welche aus der Behandlung mit Luft in der untersten entstehen, um oben ihr HCl zurückzuhalten und reines Chlor zu ergeben. Aus diesem obersten Apparate wird das Material in den mittleren übergeführt, wo es mit Salmiakdämpfen behandelt wird, und schließlich in den untersten, wo es mit Luft behandelt wird.

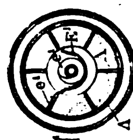
Das Nickeloxydverfahren hat sich augenscheinlich bei weiteren Versuchen nicht bewährt, denn Mond kehrte zu der von so vielen anderen Erfindern benutzten Magnesia zurück, die als Contactsubstanz für diesen Fall dienen kann, und auch in seinen früheren Patenten schon angeführt ist, aber dort als dem Nickeloxyd nachstehend angesehen wird. Auch bei dieser tritt der Uebelstand ein, daß nach dem Entweichen des Ammoniaks das gebildete Magnesiumchlorid oder Oxychlorid ziemlich viel Wasser zurückhält, welches bei der späteren Behandlung mit Luft bei höherer Temperatur 20 bis 40 Proc. des Chlors wieder in HCl zurückverwandelt. Eine bessere Lösung als durch das oben erwähnte Patent Nr. 47 514 scheint sich in dem Eschellmann'schen Patente Nr. 44 109 ergeben zu haben, das zusammen mit Mond als Engl. Pat. Nr. 17 273, 1887 genommen wurde. Man soll der fein gemahlenen Magnesia 5 bis 10 Proc. Chlornatrium oder Chlorkalium zusetzen und das Ganze zu einem Teige verarbeiten, dem man als Bindemittel noch 5 bis 10 Proc. Kaolin zusetzt, worauf man die Masse zu Ziegeln oder Klumpen formt und trocknet. Man setzt sie dann in einem Deacon-Apparate dem Salmiakdampfe bei 400° aus; sobald geringe Mengen desselben unzersetzt durchgehen, unterbricht man die Zuleitung; es bleibt dann kein Wasser in der Masse. Wenn man nun bei 450 bis 500° trockene Luft hindurchleitet, so wird ein von HCl fast freies Chlorgas erhalten. Das Alkalichlorid bleibt dabei chemisch unverändert, und die Masse kann immer wieder von Neuem dienen. Bei Anwendung von Salzsäure kann man deren Dampf, mit Luft in demselben Verhältnisse wie beim Deacon-Verfahren gemengt (S. 354), bei 450 bis 550° hindurchleiten und dadurch eine continuirliche Chlorfabrikation erreichen.

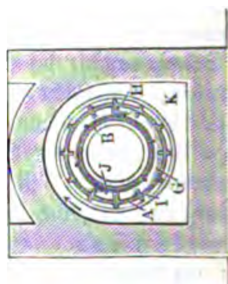
Mond's Deutsch. Pat. Nr. 45 745 (Engl. Pat. Nr. 10 957, 1887) beschreibt einen vermuthlich zum vorliegenden Zwecke bestimmten, aber ganz allgemein zur Behandlung von festen Körpern mit Gasen bestimmten Apparat, der sogar z. B. auch zum Rösten von Schwefelkies dienen soll. Dabei muß die feste Substanz, in dünnen Schichten angewendet, stets umgewendet und in einer dem Strome des Gases entgegengesetzten Richtung bewegt werden. Rotirende Cylinder erfüllen diesen Zweck nicht vollständig, weil das Gas hier in einer compacten Masse durch-

streicht und die Berührung mit der festen Substanz nicht innig genug ist. Besser soll der in Fig. 186 bis 189 gezeigte Apparat dienen. Fig. 186 ist ein Längsschnitt, Fig. 187 ein Schnitt durch $x-x$, Fig. 188 ein Schnitt durch $y-y$, Fig. 189 eine Ansicht von hinten. Die beiden concentrischen Cylinder A und B


Fig. 186.


Fig. 189.


Fig. 188.


Fig. 187.

bilden einen ringförmigen Raum C. Sie werden beide zusammen durch das auf A angebrachte Zahnrad D in Rotation versetzt; dabei ruht A auf den Rollen D'. Die feste Substanz tritt in den ringförmigen Raum durch E ein und durch E aus, mittelst der Transportschnecken e und e', die durch die Riemscheiben d bewegt werden. Das Gas tritt in umgekehrter Richtung durch die hohle Welle e^2 in F

ein und tritt bei F' durch die hohle Welle e^5 wieder aus, wie durch die Pfeile angezeigt; die Stopfbüchsen $G\,G'$ bewirken die nöthige Dichtung. Um den Weg des Gases zu verlängern, ist an dem äußeren Cylinder A der Schraubenflantsch H angebracht; das Umwenden der festen Substanz wird durch die Rippen oder Eimer I bewirkt, die mit der Achse parallel laufen, die Substanz immer etwas heben und dann wieder fallen lassen. An dem inneren Cylinder befinden sich ähnliche Rippen J, auf welche die durch I gehobene Substanz zuerst auffällt, auf die andere Seite des Cylinders hinübergeschafft wird und dort auf den äußeren Cylinder fällt. Der innere Cylinder ist durch die Deckel b dicht geschlossen. Der äußere ragt darüber und über den Ofen an beiden Enden hinaus. An dem Austrittsende sind inwendig die Radialrippen e^4 angebracht, welche die Substanz in die Austragevorrichtung e' fallen lassen (Fig. 186). Der ganze Apparat ist horizontal oder ein wenig geneigt aufgestellt.

Nach dem weiteren Patente Nr. 54 211 (Engl. Pat. Nr. 2160, 1889) sollen die Gefäße zum Verdampfen von Salmiak mit Antimon oder einer an Antimon reichen Legirung gefüttert werden, welche diesen Dämpfen sehr gut widerstehen und viel billiger als solche aus Nickel oder Kobalt sind. Auch bekommt man dann keine Dämpfe von Metallchloriden. Um dem Uebelstande zu begegnen, daß das Antimon und dessen Legirungen einen zu niedrigen Schmelzpunkt haben, soll man das Verdampfungsgefäß mit einem Bade von geschmolzenem Chlorzink, das bis über die Feuerlinie reicht, füllen, während der obere Theil des Gefäßes bis unter die Schmelztemperatur des Antimons abgekühlt, aber immer noch so warm gehalten wird, daß sich dort kein fester Salmiak absetzen kann; hierfür ist eine Temperatur von 350° am besten. Dieser Apparat ist später in Fig. 190 u. 191 gezeigt.

Ein gewisser Abschluß des Verfahrens, wie es sich nach mehrjährigen Versuchen herausgebildet hat, scheint in dem deutschen Patente Nr. 54 540 (Engl. Pat. Nr. 2575, 1889) enthalten zu sein, das den Apparat wie folgt beschreibt, wobei wir vorausschicken, daß der Salmiak durch Ausfrieren aus den Ammoniaksoda-Mutterlaugen erhalten wird, vergl. S. 532. Der Salmiakdampf, erzeugt durch ein Chlorzinkbad in dem eben beschriebenen, mit Antimon gefütterten Gußeisenkessel, wird durch auf 350° warm gehaltene Leitungen aus mit Antimon oder Thonkacheln gefüttertem Gußeisen in senkrechte Cylinder geführt, die mit der Contactsubstanz gefüllt sind. Als solche dient Magnesia mit einem Zusatze von Chloralkalien (S. 535), von Kaolin und von ein wenig Kalk oder Chlorcalcium. Die Magnesia soll nicht zu dicht sein; am besten dient solche, die aus Chlormagnesiumlösung mit Kalk gefällt, ausgewaschen, durch eine Filterpresse geschickt und bei mäßiger Hitze getrocknet ist. Man setzt zu 100 Thln. davon 75 Thle. Kaolin und 6 Thle. Aetzkalk, mahlt alles zusammen, mischt es mit einer Chlorkaliumlösung vom specif. Gew. 1,085 bis 1,100 zu einem dicken Teig, formt diesen auf mechanischem Wege zu Pillen von etwa 12 mm Durchmesser, trocknet und erhitzt zu dunkler Rothgluth. Das Trocknen geschieht auf einem endlosen Bande, das durch eine heiße Kammer hindurchgeht, das Glühen in einer senkrechten Eisenretorte mit continuirlichem Betriebe. So erhält man sehr harte Pillen, welche die abwechselnde Chlorirung und Oxydation lange aushalten.

Diese Pillen werden in einer Höhe von 1,8 bis 2,4 m in Cylinder eingefüllt, in denen sie auf einer Schicht von gröberem Material ruhen. Die Cylinder bestehen aus feuerfestem Mauerwerk, mit einem Mörtel aus Schwerspath und Wasserglaslösung, und sind von bedeutender Dicke, nämlich bestehend aus mehreren concentrischen Mauerringen, getrennt durch schlechte Wärmeleiter, z. B. wasserfreie Magnesia. Sie sind von einem eisernen Mantel umgeben und können erforderlichenfalls von außen geheizt werden. Oben besitzen sie Zulaßröhren, geschlossen durch Ventile aus Nickel oder Thon. Eine derselben dient zum Eintritt des Salmiakdampfes, andere für heiße oder kalte inerte Gase, für heiße oder kalte Luft, überhitzten Dampf u. s. w. Nahe über dem Boden sind Auslässe für die verschiedenen Gase.

Ehe man Salmiakdampf einführt, läßt man einen heißen Strom von inertem Gas durchstreichen, um die Pillen auf 350° zu bringen, schließt dann dieses Gas ab und läßt Salmiakdampf eintreten; das Ammoniak entweicht dabei unten nach einem Absorptionsapparate. Wenn genug Salmiak durchgegangen ist, schließt man diesen Dampf ab und läßt inertes Gas, auf 500 bis 550° erhitzt, durchtreten, welches Ammoniak mit fortführt und unten ebenfalls in einen Absorptionsapparat geht. Wenn das NH_3 in den Gasen aufhört, erscheint darin HCl und man läßt das Gas dann in einen anderen Absorptionsapparat gehen. Wenn auch das HCl aufhört, sind die Pillen auf 500 bis 550° angekommen und müssen jedenfalls auf diese Temperatur gebracht werden, indem man noch länger heißes inertes Gas durchleitet. Dieses muß möglichst frei von Sauerstoff und Wasserdampf sein, um nicht selbst auf das $MgCl_2$ zu wirken. Am besten eignet sich dazu gutes Kalkofengas oder das aus den Absorptionscolonnen des Ammoniaksodaverfahrens entweichende Gas, besonders nach sorgfältigem Trocknen durch Schwefelsäure.

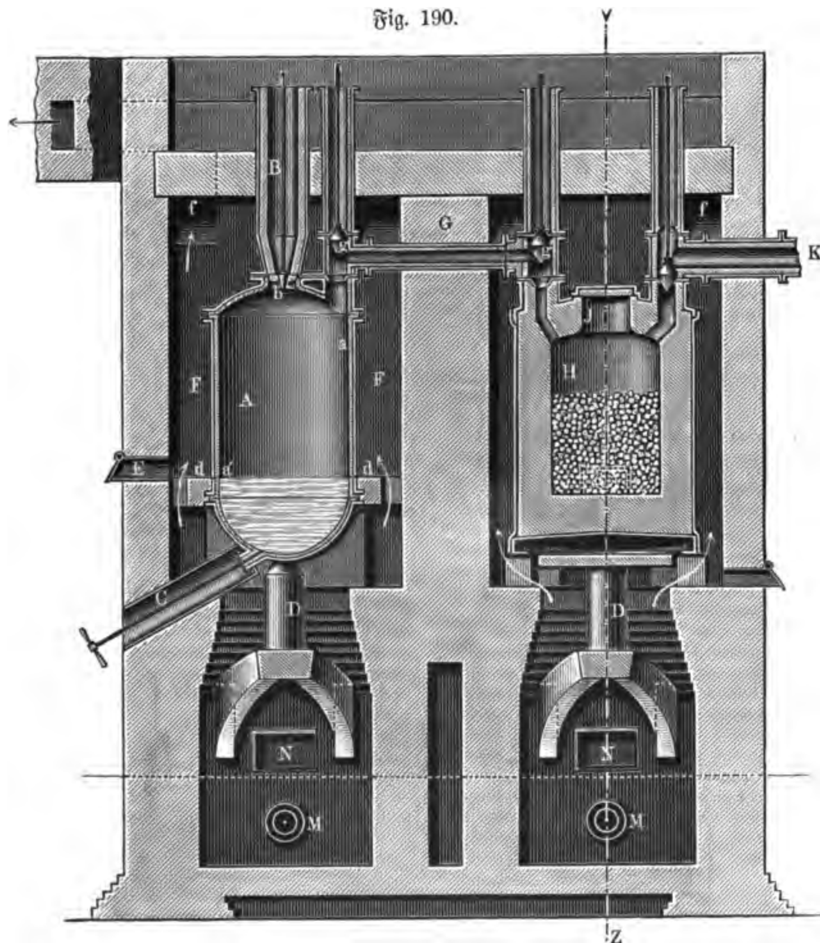
Wenn die richtige Temperatur erreicht ist, wird das inerte Gas abgestellt und ein Strom von Luft eingeführt, die durch Schwefelsäure getrocknet und durch einen Cowper'schen Winderhitzer auf 800 bis 1000° gebracht ist. Hierbei zersetzt sich das $MgCl_2$ schnell; unten entweicht Gas mit 7 bis 10 Proc. Chlor, bei richtiger Führung so gut wie frei von HCl, das man direct in eine Deacon'sche Chlorkalkkammer (S. 357) führen kann. Zuletzt wird das Gas arm an Chlor; man führt es dann wieder in einen Cowper-Apparat, bringt es auf 800 bis 1000° und führt es durch einen anderen mit $MgCl_2$ beschickten Cylinder.

Nach Austreibung des Chlors führt man einen kalten Strom von Luft oder inerten Gasen hindurch, um die Temperatur auf 400° herunter zu bringen. Die sich hier erwärmende Luft wird in einem Cowper-Apparat weiter erhitzt und wie oben benutzt. Nach Abkühlung auf 400° führt man wieder Salmiakdampf ein, und so fort.

Fig. 190 und 191 zeigen den Apparat in zwei Durchschnitten (Fig. 191 nach der Linie *YZ* in Fig. 190). *A* ist der schon oben erwähnte (S. 537), mit Chlorzink gefüllte Apparat zum Verdampfen des Salmiaks, bestehend aus einem Gußeisenkessel mit Antimonfutter *a'*. Das Chlorzinkbad *a* reicht bis an den die Seiten stützenden und das Heizgas zurückhaltenden Mauerring *d*. Durch *B* wird der feste Salmiak mittelst des Ventils *b* eingebracht. *C* Auslaßrohr,

D Träger aus Mauerwerk, *d* Seitenstützen, *E* Rohr zum Einlassen von Luft behufs Kühlung des oberen Raumes, *f* Züge für das Heizgas, *G* Uebergang zum Umwandler *H*, mit den Ventilen *g* und *g'*. Wenn *g'* unten und *g* oben steht, so ist *A* mit der Atmosphäre verbunden; ist *g* unten und *g'* oben, so ist *H* mit der äußeren Luft in Communication. *H* ist der mit Magnesiapillen gefüllte

Fig. 190.



Umwandler; *J* Mannloch zum Einfüllen der Pillen, *I* Auslaß für Chlorgas, *P* Auslaß für Ammoniakgas, *K* Einlaß für Luft oder inertes Gas, *L* Einlaß für Generatorgas zum Heizen, *M* Einlaß für Heizluft, *N* Mannlöcher.

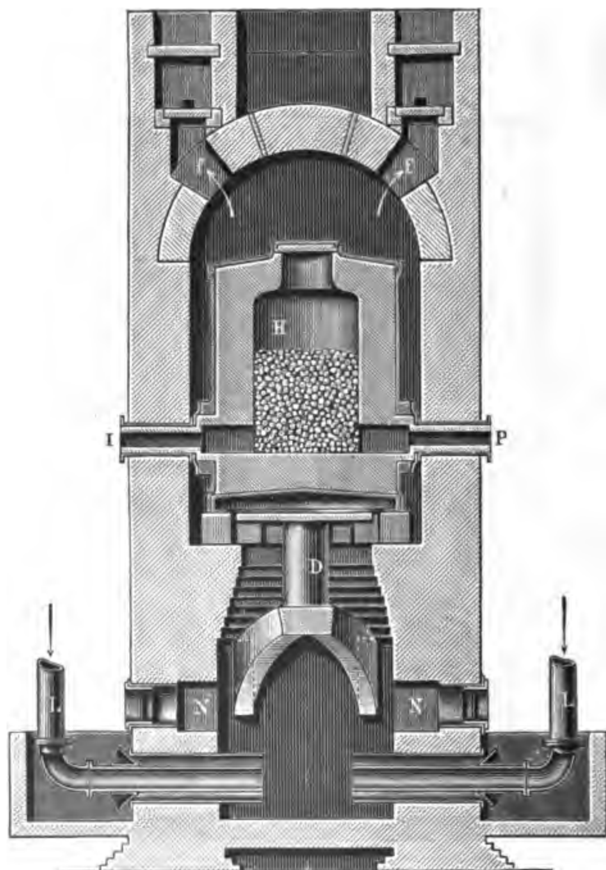
Wenn man nicht Chlor, sondern Salzsäure erzeugen will, so leitet man statt heißer Luft überhitzten Dampf hindurch.

Das deutsche Patent Nr. 73716 (Engl. Pat. Nr. 19812, 1892) schreibt vor, die ammoniakhaltigen Gase von mitgerissenem Salmiak durch Waschen mit

heißem Wasser oder Kalkmilch, und das Chlor von darin enthaltenem HCl durch Waschen mit Chlorcalciumlösung zu reinigen. Die erzeugte Lösung von Salmiak bezw. von HCl in Chlorcalcium wird in bekannter Weise ausgenutzt.

In der Chem. Ind. 1892, S. 466 wird auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, die sich dem Mond'schen Verfahren entgegenstellen: Ausfrieren des Salmiaks, vollständiges Trocknen desselben, vollständiges Trocknen der Luft, An-

Fig. 191.



griff auf die Gefäße, Verdünnung des Chlors, Beschädigung der Apparate durch die unvermeidlich auftretende Salzsäure, großer Brennstoffaufwand zur Heizung des auf die abwechselnden Temperaturen zu haltenden Zersetzungsofens, geringe Haltbarkeit der Magnesiapillen, höhere Kosten für CO_2 als im Ammoniaksodaverfahren, da der Kalk nicht mehr daselbst verwerthet werden kann, größere Verluste an Ammoniak, hohe Löhne und Reparaturkosten. Quincke (Chem. Ind. 1893, S. 10) bemängelt einige Punkte dieser Kritik, hebt aber selbst die fol-

genden wunden Punkte hervor: Sehr großen Brennstoffverbrauch, Schwierigkeit, die Temperaturen richtig und die Gasleitungen dicht zu halten, große Anlage- und Reparaturkosten, Nothwendigkeit der öfteren Erneuerung des Chlorzinks und der Magnesiapillen. Auch nach seinem Endurtheil wird das Verfahren weder Anlage- noch Betriebskosten decken, obwohl damals in Winnington damit täglich sechs Tonnen Chlorkalk fabricirt werden sollten.

Aus der in der Chem. Ind. 1893, S. 63 gegebenen Antwort auf Obiges springen die Schattenseiten des Mond'schen Verfahrens noch mehr hervor. Nach Hasenclever (ebend. S. 372) sollte die Production Ende 1893 auf 15 Tonnen Chlorkalk pro Tag gesteigert werden, was freilich immer noch nichts darüber aussagt, wie viel dieser Chlorkalk eigentlich kostet.

Die thermochemischen Verhältnisse des Mond'schen Verfahrens werden von Townsend (Engineering, 24. März 1893) folgendermaßen berechnet. Die Salmiaklösung aus dem Ammoniaksodaverfahren enthält 20 Proc. NH_4Cl; man muß also das vierfache Gewicht an Wasser verdampfen. [Mond schlägt statt dessen den Weg des Ausfrierens ein, aber dies wird kaum weniger als das Verdampfen kosten, mit Berücksichtigung des Verlustes.] Der Salmiak muß dann getrocknet, verflüchtigt und auf 350° erhitzt werden. Dazu braucht man für ein Kilogramm-Aequivalent (alles theoretisch):

	W.-E.
Verdampfung von 53,5 × 4 kg Wasser (53,5 × 4 × 537)	114 918
Zersetzung von 53,5 NH_4Cl	41 900
Erhitzung von 17 NH_3 von 100 auf 350° (17 × 0,5084 × 250)	2 160
Erhitzung von 36,5 HCl von 100 auf 350° (36,5 × 0,194 × 250)	1 770
	160 748
Abzüglich für Erstarrung des NH_4Cl	3 880
	156 868

Wir wollen die (ganz unmögliche) Annahme machen, daß alles Chlor in freien Zustand übergehe. Man würde dann auf 40 MgO 71 Chlor erhalten, wobei 16 Sauerstoff in Wirkung treten und 18 Wasser bilden.

Man muß also 16 Sauerstoff = 80 Luft auf 1000° erhitzt einblasen. Hierzu braucht man folgende Wärmemengen:

	W.-E.
80 kg Luft auf 1000° erwärmen (80 × 0,2375 × 1000)	19 000
40 „ MgO von 350 auf 1000° erwärmen (40 × 0,244 × 650)	6 344
Wärme absorbirt durch die Beimengungen der Magnesia .	5 000
35,2 × 2 Chlor von 350 auf 1000° erwärmen (71 × 0,12 × 650)	5 538
18 kg Wasserdampf von 350 auf 1000° erwärmen (18 × 0,48 × 650)	5 600
	41 482

Dies gilt für Cl_2, also 20741 W.-E. für 35,5 Chlor. Dies zusammen mit der obigen Größe macht 177 609 W.-E. für das Kilogramm-Aequivalent von Chlor, gegenüber z. B. dem Deacon-Proceß, wo sogar ein Plus bei der eigentlichen chemischen Arbeit herauskommt (S. 335) und die Erwärmung nur auf circa 500° geht.

Bale (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 200) will trockenen, gepulverten Salmiak mit Magnesia mischen und daraus durch äußere Erhitzung bei 200° erst alles NH_3 austreiben, worauf durch überhitzten Dampf bei 450 bis 500° alles HCl aus dem $MgCl_2$ ausgetrieben und der Rückstand in demselben Apparate von Neuem zur Salmiakzersetzung benutzt werden soll. Der Apparat besteht aus mehreren über einander liegenden Retorten, in Form von flachen Cylindern, mit innerem Rührwerk. Zwei Drittel des Salmiaks werden trocken in einer ganz dünnen Lage, das letzte Drittel später in Form einer concentrirten Lösung eingegeben, das die trockene Masse zum Zusammenballen bringt. Das entweichende HCl-Gas wird durch starke Schwefelsäure getrocknet, in einem Cowper-Ofen überhitzt und in einem Deacon-Zersetzer durch Manganoxyd geleitet, wobei ein Drittel des HCl als unverdünntes Chlor entweicht; das entstehende Manganchlorür giebt dann an einen Strom trockene, heiße Luft die anderen beiden Drittel Chlor im verdünnten Zustande ab und wird in Mn_2O_3 zurückverwandelt.

Greenwood (Engl. Pat. Nr. 11 665, 1894) behandelt die Chlorammoniumlösung, statt mit Kalk, mit Zinkoxyd, destillirt das Ammoniak ab und zersetzt die Chlorzinklösung durch Elektrolyse in freies Chlor und freies Zink. Das Zinkoxyd erhält er durch Rösten von Galmei, wobei die entweichende Kohlensäure zur Ammoniaksodafabrikation verwendet wird.

Viertes Buch.

Darstellung von Soda, Chlor und Chloraten durch Elektrolyse.

Vierundzwanzigstes Capitel.

Geschichtliches, Theorie, Allgemeines.

Im Jahre 1800 bemerkte Cruikshank, daß bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung am negativen Pole Aetznatron auftritt. 1803 bestätigten Berzelius und Hisinger diese Beobachtung. Um dieselbe Zeit erkannte Davy, daß bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat Aetzkali am negativen und Schwefelsäure am positiven Pole gebildet wird.

Es dauerte sehr lange, bis diese Erscheinung in der Praxis der chemischen Fabrikation verwendet wurde. In der ersten Auflage dieses Werkes (1879) sind der elektrolytischen Sodafabrikation im Ganzen 14 Zeilen gewidmet, deren Schluß lautet: Solche Processe könnten unter allen Umständen nur dann brauchbar sein, wenn wir die zur Zersetzung eines Moleküls Kochsalz erforderliche Elektricität mit Aufwand von nicht mehr Kohle erzeugen könnten, als wir bei dem gewöhnlichen Verfahren brauchen, was aber sicherlich noch nicht der Fall ist.

Man wird kaum leugnen können, daß diese Bemerkung, sowie die kärgliche Behandlung des Gegenstandes damals durchaus berechtigt waren; noch 1888 stand z. B. Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 722—725) im Wesentlichen auf demselben Standpunkte. Heute ist die Sachlage aber eine ganz verschiedene, und wir werden der Elektrolyse in einem Handbuche der Soda- und Chlorfabrikation einen erheblichen Raum einräumen müssen.

Die elektrolytischen Verfahren in der Soda-Industrie nehmen eine eigenthümliche Stellung ein. Fraglos ist doch bei den allermeisten anderen Verfahren die Soda in erster Linie in Betracht zu ziehen. Das Ammoniaksodaverfahren ist auch heute sozusagen ausschließlich der Soda gewidmet. Bei dem Leblanc-Verfahren war dies in seinen Anfängen ebenfalls der Fall, und noch Ende der 70er Jahre bestanden in England und Frankreich Fabriken, welche die bei der Sulfatdarstellung entstehende Salzsäure in Form von Gas oder von ganz verdünnter Flüssigkeit vollständig oder größtentheils verloren gehen ließen. Der Druck der äußeren Verhältnisse hat zwar diesem barbarischen Verfahren ein Ende gemacht, und hat auch dahin geführt, daß die Salzsäure oder der aus ihr erzeugte Chlorkalk in ökonomischer Beziehung für das Leblanc-Verfahren oft eine größere Rolle als die Soda selbst spielen; aber quantitativ tritt doch

bei diesem die Soda, sei es calcinirte oder kaustische, noch immer in den Vordergrund. Bis vor verhältnißmäßig kurzer Zeit kamen in diesen Fabriken auf jede Tonne Chlorkalk, die man aus der sämmtlichen erzeugten Salzsäure gewinnen konnte, noch zwei bis drei Tonnen Soda. Seit der Durchbildung des Deacon-Verfahrens ist freilich das Ausbringen an Chlorkalk aus der Salzsäure ein viel größeres geworden, ganz abgesehen von den verschiedenen anderen Verfahren, welche in dieser Beziehung noch mehr leisten wollen, aber sich nicht in die Großpraxis haben einführen können. Trotzdem zeigen die letzten in England erhältlichen Ausweise (seit 1887 fehlen leider solche über die eigentliche Soda- und Chlorkalkproduction), daß thatsächlich eine Tonne Chlorkalk (einschließlich seines Aequivalentes an chlorsaurem Kali) auf drei Tonnen Soda kam, wenn wir alles auf calcinirte Soda berechnen, oder auf etwa $2^1/_2$ Tonnen kaustische Soda, wenn wir die Rechnung auf diese reduciren. Dies erklärt sich allerdings daraus, daß weitaus der meiste Chlorkalk noch nach dem Weldon-Verfahren fabricirt wird.

Ganz anders steht es bei der Elektrolyse. Hier werden 58,5 Thle. Kochsalz in 23 Thle. Natrium und 35,5 Thle. Chlor gespalten. Drücken wir dies in den Gewichtsmengen der Endproducte aus, so erhalten wir nur 55 Thle. stärkste calcinirte Soda oder aber (was ja gewöhnlich das Ziel der Arbeit sein wird) etwas über 40 Thle. stärkstes Aetznatron auf 100 Thle. käuflichen Chlorkalk. In vielen Fällen zielt die Elektrolyse gar nicht auf Sodaproduction, sondern auf diejenige von Bleichflüssigkeiten oder von Chloraten, wobei das temporär entstehende Aetzalkali immer wieder in den Kreis der Fabrikation zurückgeführt wird. In diesen Fällen hat natürlich die Elektrolyse mit der Sodafabrikation im engeren Sinne gar nichts zu thun; aber auch in denjenigen, die Mehrzahl bildenden, wo in der That auf Aetzalkalien oder auch auf Natriumcarbonat gearbeitet wird, spielen diese, wenn auch für die Rentabilität sehr wichtige Factoren, ganz entschieden nicht nur in finanzieller Beziehung, sondern auch quantitativ die zweite Rolle. Bei der Elektrolyse ist eben unter keinen Umständen die Darstellung von Chlor ein Anhängsel der Sodafabrikation, wie dies bei der Leblanc-Fabrikation früher unbedingt galt und in gewissem Sinne immer noch heute gesagt werden kann, sondern eher umgekehrt. Schon deshalb, und dann auch wegen der untrennbaren Verbindung derjenigen elektrolytischen Verfahren, die überhaupt gar keine Soda produciren, mit solchen, welche es thun, können wir die Elektrolyse nicht wie die anderen Soda- und Chlorverfahren für diese beiden Artikel getrennt behandeln, sondern müssen ihr eine zusammenhängende Behandlung angedeihen lassen.

Natürlich kann in diesem Werke nicht eine vollständige Abhandlung über Elektrochemie gegeben werden, und muß in dieser Beziehung auf die Lehrbücher der Physik, der physikalischen Chemie und Specialwerke (wie Vogel und Rössing, Handbuch der Elektrochemie, 1891; Borchers, Elektrometallurgie; Jahn, Grundriß der Elektrochemie; vor allem auch die großen Werke von Ostwald und Nernst) verwiesen werden. Es scheint aber doch zweckmäßig, dem Praktiker das Nachschlagen für die erforderlichen Daten zu ersparen, und diese in aller Kürze mit den dazu gehörigen theoretischen Erläuterungen zu begleiten; auch muß von den für die Elektrolyse der Alkalichloride besonders wichtigen theoretischen Untersuchungen Notiz genommen werden.

Erklärung der Haupteigenschaften des elektrischen Stroms.

Man stellt sich den elektrischen Strom am deutlichsten vor, wenn man ihn mit einem Wasserstrome vergleicht, der in einem geschlossenen Rohre mit einem gewissen Gefälle abwärts geleitet wird. Die von dieser Wassermasse am unteren Ende des Rohres zu leistende Arbeit wird abhängen, erstens von der Menge der wirkenden Wassermolecüle, zweitens von dem Drucke, unter dem diese ausströmen, also dem Gefälle. Nennen wir die erste, in Kilogrammen ausgedrückt, i, und die Höhendifferenz (in Metern) zwischen dem oberen und unteren Ende des Rohres e, und nehmen wir an, daß wir nicht eine von Natur schon gegegebene Wassermasse in der richtigen Höhe zur Verfügung haben, sondern daß wir diese Wassermasse von dem niedrigeren auf das höhere Niveau heben müssen, so ist es klar, daß wir dazu eine Arbeit aufwenden müssen, welche, in Meterkilogrammen ausgedrückt, $= ie$ ist.

Es ist kaum nöthig zu sagen, daß wir diese von uns zum Heben des Wassers aufgewendete Arbeit nicht vollständig wieder erhalten werden, wenn wir das Wasser durch die Rohrleitung zurückströmen lassen, denn wir werden einen gewissen Verlust an lebendiger Kraft durch die Reibung an den Wänden des Rohres, sowie auch durch die innere Reibung der Flüssigkeitstheilchen an einander erleiden. Dieser Betrag von Kraft, den wir mit w bezeichnen wollen, kann natürlich nicht aus dem Naturganzen verschwinden; aber er geht in Wärme über, die in den allermeisten praktisch vorkommenden Fällen durch Ausstrahlung für unsere Zwecke vollständig verloren geht, obwohl es ja theoretisch denkbar wäre, daß man gerade diese Reibungswärme für einen ganz bestimmten Zweck, etwa wo Brennmaterialien fehlen, absichtlich erzeugen und ausnutzen könnte. Es ist übrigens ohne Weiteres klar, daß der Kraftverlust durch Reibung um so größer sein wird, je länger das Rohr, und um so geringer, je größer der Querschnitt des Leitungsrohres ist; und ebenso klar ist es, daß Rohre von verschiedener Art (etwa mit glatten oder rauhen Oberflächen u. dergl.) dem Strome bei gleichem Durchmesser ganz verschiedenen Widerstand entgegensetzen können.

Ferner wird der Reibungswiderstand w ein viel größerer sein, wenn wir, statt einen bestimmten Querschnitt der Leitung in einem einzigen weiteren Rohre anzuwenden, denselben auf mehrere engere Rohre vertheilen.

Der Reibungswiderstand w wird sich nun darin äußern, daß wir, um eine bestimmte Wassermenge i in der Zeiteinheit durch das Rohr ausfließen zu lassen, die Größe e, also die Hubhöhe um so viel mehr verstärken müssen, als dem größeren oder geringeren Reibungswiderstand entspricht; die Größe i ist also direct proportional mit e, und umgekehrt proportional mit w; das heißt, wenn die Hubhöhe e gegeben ist, so wird die ausfließende Wassermenge i um so geringer ausfallen, je größer der Reibungswiderstand w ist und um so größer, je größer die Hubhöhe e.

Wir werden also schon für diesen hydrodynamischen Fall folgende Gesetze aufstellen können:

1. Die zur Aufspeicherung einer bestimmten Menge von Kraft erforderliche Arbeitsleistung ist gleich dem Producte aus der Wassermenge in die Hubhöhe, oder = ie mkg.

2. Die von dieser in der Höhe aufgespeicherten Wassermenge bei Herableitung durch ein Rohr[1]) gelieferte Arbeit ist direct proportional mit i und e, aber umgekehrt proportional dem Widerstande w.

3. Die Wassermenge i, welche unten ankommt, ist direct proportional dem Drucke e, und umgekehrt proportional dem Widerstande w.

Alle diese Betrachtungen können wir auf den elektrischen Strom übertragen. Der Wassermenge i entspricht die Stromstärke J; der Hubhöhe oder dem Druck oder Gefälle e das Potential (in der Technik meist als Spannung bezeichnet) E; dem Reibungswiderstande w der Leitungswiderstand W, welcher letztere sich zerlegt in einen inneren, im Elektricitätserreger (galvanischen Element oder Dynamomaschine) entstehenden und einen äußeren, in der Stromleitung und den darin eingeschalteten Bädern ꝛc. vorhandenen. Die elektrische Arbeit ist ebenfalls gleich dem Product aus Stromstärke und Spannung, also JE. Die Beziehungen zwischen den eben erwähnten drei Größen werden ausgedrückt durch das Ohm'sche Gesetz: $J = \frac{E}{W}$, d. h. die Stromstärke ist direct proportional der elektromotorischen Kraft und umgekehrt proportional dem Leitungswiderstande. W setzt sich natürlich aus der Summe aller Widerstände in der Dynamomaschine, der Leitung und den Bädern zusammen.

Es ist ohne Weiteres verständlich, daß man den elektrischen Strom, ebenso wie einen Wasserstrom, so behandeln kann, daß man entweder die Menge derselben auf mehrere Leitungen vertheilt, also die Stromstärke gleichzeitig auf mehrere Bäder wirken läßt, oder daß man nicht das ganze Gefälle auf einmal ausnutzt, sondern dies an verschiedenen Stellen unterbricht und dann an den Enden einer jeden Theilstrecke einen Theil des gesammten Stromgefälles, entsprechend der Potentialdifferenz (dem Spannungsunterschiede) zwischen den Enden jedes Theilstückes zur Wirkung bringt; oder auch beide Theilungen einer Stromquelle gleichzeitig vornimmt. Im ersteren Falle schaltet man die gleichnamigen Pole neben einander (parallel), im zweiten Falle hinter einander (in Serie).

Leitung der Elektricität. Körper, welche dem elektrischen Strome keinen erheblichen Widerstand entgegensetzen, ihn also durchlassen, heißen Leiter; solche, welche ihm einen so hohen Widerstand entgegensetzen, daß der Strom darin kaum nachweisbar ist, Nichtleiter oder Isolatoren.

Die Leiter zerfallen in zwei Classen. Die erste derselben besteht aus den den Strom leitenden chemischen Elementen, wozu hauptsächlich die Metalle, aber auch der Graphit, gehören; sie lassen den Strom hindurch, ohne verändert zu werden; man nennt sie Leiter erster Classe. Der elektrische Strom leistet in ihnen eine Arbeit, die sich als Wärme kundgiebt, und zwar ist diese proportional der

---

[1]) Das Rohr braucht gar nicht geschlossen zu sein; ein offener Flußlauf, wobei ja auch die Reibung am Flußbette thätig ist, ergiebt dasselbe Resultat.

Zeit, dem Widerstande und dem Quadrat der Stromstärke, also twi^2 (Gesetz von Joule). Die Leiter zweiter Classe oder Elektrolyte sind solche zusammengesetzte Substanzen, in denen neben einer Wärmearbeit, wie der obigen, auch die moleculare Arbeit der Spaltung von chemischen Verbindungen in ihre Bestandtheile geleistet wird. Diese Bestandtheile können Elementaratome, oder auch wieder Atomgruppen sein, und werden Jonen genannt (s. u.).

Der Widerstand ist nach unseren früheren Ausführungen proportional der Länge und umgekehrt proportional dem Querschnitt des Leiters; er ist in hohem Grade von der Concentration und der Temperatur abhängig. Er nimmt bei den Metallen und überhaupt bei den Leitern erster Classe mit steigender Temperatur zu, und zwar für alle Metalle nahezu in gleichem Maße nach der Formel:

$$K_t = K_0\ (1 - 0{,}0037\, t),$$

wo K das specifische Leitungsvermögen, t die Temperatur bedeutet. Umgekehrt wird das Leitungsvermögen bei Leitern zweiter Classe mit wachsender Temperatur größer, und zwar in viel höherem Maße, als die Abnahme bei Leitern erster Classe stattfindet, z. B. bei 24,9 procentiger Kochsalzlösung nach der Formel:

$$K_t = 0{,}00001254\ (1 + 0{,}0307\, t + 0{,}000142\, t^2).$$

Für eine 26 procentige Kochsalzlösung ist nach Kohlrausch

$$K = 0{,}00002015 + 0{,}00000045\ (t - 18).$$

Bei den Leitern erster Classe wird gewöhnlich das Silber als Einheit für das elektrische Leitungsvermögen gesetzt, welches man als 100 ansetzt. Die meisten anderen Metalle, außer Kupfer, bleiben bedeutend darunter, wie folgende Tabelle zeigt. Uebrigens differiren die Angaben verschiedener Untersucher bedeutend, jedenfalls in Folge der ungleichen Reinheit der untersuchten Metalle. Wir sehen daraus, daß auch die graphitischen Modificationen des Kohlenstoffs Leiter sind, während Diamant und Holzkohle die Elektricität nicht leiten. Uebrigens weicht der Graphit von den Metallen darin ab, daß seine Leitungsfähigkeit mit der Temperatur zunimmt.

Silber	100
Kupfer	77
Gold	55
Zink	27
Messing	22
Eisen	14
Zinn	12
Platin	10
Blei	8
Quecksilber	1,6
Wismuth	1,8
Graphit	0,07 bis 0,40
Gaskohle	0,04
Bunsen'sche Kohle	0,003

Die Wärmeleitung ist in den meisten Fällen der Elektricitätsleitung genau proportional.

Der Leitungswiderstand eines Kupferdrahtes von 1 mm Durchmesser (0,785 qmm Querschnitt) ist pro laufenden Meter = 0,022 Ohm; bei 2 mm Durchmesser (3,14 qmm Querschnitt) = 0,0056 Ohm; bei 3 mm Durchmesser (7,07 qmm) = 0,0025 Ohm, u. s. f. 1 Ohm ist gleich dem Widerstande einer Quecksilbersäule von 1,063 m Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0°; dies entspricht etwa dem Widerstande von 45 laufenden Metern eines Kupferdrahtes von 1 mm Durchmesser, oder 100 laufenden Metern eines Eisendrahtes von 4 mm Durchmesser (vergl. bei „elektrische Maßeinheiten“, S. 554).

In Bezug auf Leiter zweiter Classe gebe ich im Folgenden (nach Vogel, Theorie elektrolytischer Vorgänge 1895, S. 54) die Werthe für den specifischen Widerstand einer Anzahl von uns interessirenden Elektrolyten, und zwar für Säulen vom Querschnitt 1 qdcm und von 1 dm Länge, ausgedrückt in Ohm; bei den Lösungen geben wir auch die Abnahme der Widerstände in Procenten für jeden Temperaturgrad. Für andere Längen von a dm und Querschnitt von q qdcm ist der Widerstand $w = \frac{a}{q}$.

Geschmolzene Salze (Fr. Braun).

		Temp.
Salpetersaures Kali	0,1451	342°
Salpetersaures Natron	0,0822	314
Kohlensaures Kali	0,4388	1150
Kohlensaures Natron	0,439—0,46	920
Schwefelsaures Natron	0,2564	1280
Chlornatrium	0,1089	960
Chlorblei	0,0373	580
Chlorzink	10,98	geschmolzen

Lösungen (F. Kohlrausch).

	Specif. Gew. bei 18°	Specif. Widerstand Ohm	Abnahme für 1° Proc.
Chlorkalium 5 Proc.	1,0308	1,4626	2,02
„ 10 „	1,0638	0,7422	1,89
„ 15 „	1,0978	0,4994	1,80
„ 20 „	1,1335	0,3767	1,69
„ 25 „	1,1408	0,3590	1,67
Chlornatrium 5 Proc.	1,0345	1,5022	2,18
„ 10 „	1,0707	0,8334	2,15
„ 15 „	1,1087	0,6146	2,13
„ 20 „	1,1477	0,5155	2,17
„ 52 „	1,1898	0,4726	2,28

	Specif. Gew. bei 18°	Specif. Widerstand Ohm	Abnahme für 1° Proc.
Chlornatrium 26 Proc.	1,1982	0,4691	2,31
„ 26,4 „	1,2014	0,4680	2,34
Chlorcalcium 5 Proc.	1,0409	1,5697	2,14
„ 10 „	1,0852	0,8841	2,07
„ 15 „	1,1311	0,6705	2,03
„ 20 „	1,1794	0,5838	2,01
„ 25 „	1,2305	0,5666	2,05
„ 30 „	1,2841	0,6086	2,17
„ 35 „	1,3420	0,7388	2,37
Magnesiumchlorid 5 Proc.	1,0416	1,4764	2,23
„ 10 „	1,0859	0,8942	2,21
„ 20 „	1,1764	0,7196	2,38
„ 30 „	1,2779	0,9520	2,84
„ 34 „	1,3201	1,3158	3,19
Kaliumchlorat 5 „	1,0316	2,742	2,12
	bei 15°		
Kaliumcarbonat 5 Proc.	1,0449	1,793	2,22
„ 10 „	1,0919	0,9696	2,13
„ 20 „	1,1920	0,5702	2,11
„ 30 „	1,3002	0,4531	2,20
„ 40 „	1,4170	0,4645	2,47
„ 50 „	1,5728	0,6856	3,20
	bei 18°		
Natriumcarbonat 5 Proc.	1,0511	2,235	2,53
„ 10 „	1,1044	1,431	2,72
„ 15 „	1,1590	1,206	2,95
	bei 15°		
Kaliumhydroxyd 4,2 Proc.	1,0382	0,6873	1,88
„ 8,4 „	1,0777	0,3697	1,87
„ 12,6 „	1,1177	0,2675	1,89
„ 16,8 „	1,1588	0,2209	1,94
„ 21,0 „	1,2088	0,1972	2,00
„ 25,2 „	1,2439	0,1864	2,10
„ 29,4 „	1,3008	0,1854	2,22
„ 33,6 „	1,3332	0,1929	2,37
„ 37,8 „	1,3803	0,2104	2,58
„ 42,0 „	1,4298	0,2392	2,84
Natriumhydroxyd 2,5 Proc.	1,0280	0,9258	1,95
„ 5 „	1,0568	0,5113	2,02
„ 10 „	1,1131	0,3223	2,18
„ 15 „	1,1700	0,2908	2,50
„ 20 „	1,2262	0,3018	3,01
„ 25 „	1,2823	0,3710	3,70

	Specif. Gew. bei 18°	Specif. Widerstand Ohm	Abnahme für 1° Proc.
Natriumhydroxyd 30 Proc.	1,3374	0,4986	4,50
" 35 "	1,3907	0,6695	5,54
" 40 "	1,4421	0,8671	6,52
" 42 "	1,4625	0,9481	6,95

Der Leitungswiderstand verbraucht nach dem Ohm'schen Gesetze eine entsprechende Menge von elektromotorischer Kraft; es kommt also darauf an, ihn möglichst gering zu halten, um viel elektrische Arbeit zu erreichen. Bei den äußeren Leitungen, die aus Metall (meist Kupfer) bestehen, ist dies leicht durch Vergrößerung des Querschnittes zu bewirken. Weitaus größer ist im vorliegenden Falle der innere Widerstand der Bäder, und man muß suchen, diesen möglichst zu verringern durch passende Concentration und durch Erwärmung des Elektrolyten (s. o.); ferner durch Verringerung der Stromdichte, d. h. Vergrößerung der Elektrodensfläche bis zu dem durch die Natur des Processes gegebenen Maximum, durch möglichst große Annäherung der Elektroden, wobei freilich da, wo ein Diaphragma fehlt, Gefahr eines Kurzschlusses vermieden werden muß. Ein ganz erheblicher Theil des inneren Widerstandes kommt gewöhnlich auf das Diaphragma (die Membran), welches den Anodenraum vom Kathodenraum trennt (s. u.).

Die Elektrolyte leiten den Strom, indem sie zersetzt werden, wobei sie immer in bestimmter Richtung auseinandergehen; die sich trennenden Bestandtheile nennt man Ionen. Das elektronegative Ion scheidet sich an der Stelle aus, wo die positive Elektricität in das Bad eintritt; das elektropositive da, wo die negative Elektricität eintritt. Die Zuführungsstücke nennt man Elektroden, und zwar dasjenige, welches den positiven Pol bildet, die Anode, und das dort sich ausscheidende (also elektronegative) Ion, das Anion; den negativen Pol bildet die Kathode, und das sich dort ausscheidende positive Ion das Kation.

Die Ionen können Elemente sein, z. B. Chlor als Anion, Kalium, Kupfer u. s. w. als Kationen. Oder aber sie sind für sich gar nicht isolirbare Atomgruppen, welche schon in der Flüssigkeit durch secundäre Reactionen zerfallen, z. B. als Anion die Gruppe SO_4, welche sofort mit Wasser reagirt und in SO_4H_2 übergeht, unter Ausscheidung von freiem Sauerstoff, der also nicht durch die Elektrolyse selbst, sondern durch secundäre Reaction entsteht. Ebenso entsteht der in unserem Falle so häufig an der Kathode auftretende Wasserstoff nicht primär durch die Elektrolyse, sondern secundär, z. B. durch die Wirkung des als Kation gebildeten Natriums auf das Wasser. Natriumcarbonat, Na_2CO_3, zerfällt in Na und die für sich nicht existenzfähige Combination $NaCO_3$; das Na giebt an der Kathode mit Wasser NaOH und freien H, das $NaCO_3$ an der Anode ebenfalls mit Wasser $2NaHCO_3$ und freien O. Das Natriumbicarbonat selbst zerfällt bei der Elektrolyse in Na und den Säurerest HCO_3; dieser letztere giebt an der Anode Kohlensäure und Sauerstoff: $2HCO_3 = H_2O + 2CO_2 + O$.

Theorie der elektrolytischen Dissociation. Nach der, namentlich auch auf Grund früherer Arbeiten von Clausius, aufgestellten Theorie von Arrhenius, welche heutzutage von den meisten Chemikern angenommen wird, leiten nur solche Flüssigkeiten die Elektricität, in denen die chemischen Verbin-

bungen wenigstens zum Theil in ihre Jonen zerfallen (elektrisch dissociirt) sind, und zwar ausschließlich durch die Verschiebung dieser freien Jonen, welche eben den elektrischen Strom ausmacht. Daher ist die Leitungsfähigkeit caeteris paribus der Anzahl und der Beweglichkeit dieser freien Jonen proportional. Die Beweglichkeit, d. h. die Geschwindigkeit, setzt sich additiv aus den Einzelgeschwindigkeiten des Anions und Kations zusammen, die aber von einander vollständig unabhängig sind und nur durch die Reibungswiderstände des Lösungsmittels gegen das sich fortbewegende Jon bedingt werden. Bei einer bestimmten Temperatur, einem bestimmten Stromgefälle und in einem bestimmten Lösungsmittel hängt daher die Geschwindigkeit eines Jons nur von seiner Natur ab, und ist eine ebenso bestimmte Constante, wie etwa sein Aequivalentgewicht, seine Farbe rc. So ist z. B. die Geschwindigkeit ausgedrückt in Tausendstel Millimeter bei einem Stromgefälle von 1 Volt pro Millimeter, bei wässerigen Lösungen bei 25°:

$\overset{+}{H}$ 325 $\overline{OH}$ 167 Metalle 40 bis 70,
Anorganische Säureradicale 35 bis 75, Organische Jonen 15 bis 70.

(Zeitschr. f. Elektrotechn. und Elektrochemie 1894, S. 409.)

[Nach dieser Theorie ist die Existenz eines Stoffes im Jonenzustande an die Bedingung geknüpft, daß er eine seiner Valenz oder Ladungscapacität entsprechende positive oder negative Elektricitätsladung aufnehmen oder behalten kann. Dissociirt sich also ein Salz bei seiner Lösung, so wird das Metall damit positiv, das Säureradical negativ elektrisch. Gewisse Stoffe, darunter die Metalle, können nur in Lösung gehen, wenn sie positiv-elektrische Ladungen aufzunehmen im Stande sind. Metalle mit hohem Lösungsdruck (z. B. Zink) versorgen sich mit dieser Ladung aus in Lösung befindlichen Jonen; sie entziehen denselben die erforderliche Ladung. Da nun aber Jonen ohne Ladung nicht Jonen bleiben können, so müssen die der Ladung beraubten zur Abscheidung gelangen; wir bemerken dann je nach den Umständen eine Abscheidung von Metall oder Wasserstoff. Aehnliche Erscheinungen machen sich bemerkbar, wenn wir in einen Elektrolyten mindestens zwei Leiter erster Classe eintauchen und dieselben ununterbrochen, den einen positiv, den anderen negativ elektrisch laden. Es werden dann an der ersteren Stelle die Träger negativer Elektricität, die Anionen (z. B. Säureradicale), an der anderen Stelle die Träger positiver Elektricität, die Kationen (Wasserstoff und die Metalle), ihre Ladungen aufgeben und im Molecularzustande zur Abscheidung gelangen, wenn sie nicht mit Bestandtheilen der Lösung oder der Elektroden weitere Umsetzungen eingehen können, und wenn nicht polarisirbare Elektrolyt- oder Elektrodensubstanzen vorliegen. In allen Fällen ist aber Elektricitätsbeförderung oder Stromleitung in Leitern zweiter Classe nur denkbar unter Bewegung (Wanderung) der Jonen, und zwar der Kationen nach der Kathode, der Anionen nach der Anode.] [1])

---

[1]) Ich verdanke die eingeklammerten Betrachtungen Herrn Dr. W. Borchers. Ich muß mich mit obigen Andeutungen über die von fast allen Theoretikern angenommenen neueren elektrochemischen Theorien beschränken, da ein näheres Eingehen darauf nicht im Plane dieses Werkes liegen kann.

Elektrische Maß-Einheiten. Durch den internationalen Elektriker-Congreß in Paris 1881 wurden folgende Einheiten festgestellt, deren Herleitung wir hier übergehen.

Die Einheit der Stromstärke ist das Ampère (A). Es ist jene constante Stromstärke, welche aus einer wässerigen Silbernitratlösung 0,001118 g Silber in der Secunde abscheidet, und welche nach dem Faraday'schen Gesetze auch bei anderen Stoffen das 0,010386fache ihres Milligramm-Aequivalentes zur Abscheidung bringt (was die neuere Theorie so ausdrückt, daß diese Menge Elektricität in Lösungen an den dissociirten Jonen haftet).

Die praktische Einheit der Elektricitätsmenge ist das Coulomb (Cb), d. h. jene Elektricitätsmenge, welche durch den constanten Strom von 1 Ampère während 1 Secunde geliefert wird.

Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm (Ω), nämlich der Widerstand eines Quecksilberfadens von 1 qmm Querschnitt und 1,063 m Länge bei 0°. (Die früher viel gebrauchte Siemens-Einheit ist = 0,944, die British Association Unit = 0,989 Ohm.)

Die Einheit der elektromotorischen Kraft oder des Potentials (technisch meist als Spannung bezeichnet) wird erhalten durch Messung der Potentialdifferenz an den Enden eines Widerstandes von 1 Ω, wenn sich durch letzteren ein Strom von 1 A bewegt; sie heißt Volt (V) (ein Daniell'sches Element hat eine Spannung von 1,12 Volt).

Die elektrische Arbeit setzt sich, wie jede andere, aus zwei Factoren zusammen, nämlich der Stromstärke (Elektricitätsmenge) und der Spannung; ihre Einheit ist das Voltampère (VA) oder Watt. In mechanischer Arbeit ausgedrückt ist ein Watt $= \frac{1}{9,81}$ mkg = 0,102 mkg oder $^1/_{736}$ einer deutschen Pferdestärke. In Wärmeeinheiten umgerechnet (1 Cal. = 425 mkg) ist ein Watt = 0,00024 große Cal. oder genauer 0,24104 Gramm-Calorien. Hiervon unterscheidet man als elektrischen Effect die betreffende Arbeitsleistung in einer Zeiteinheit, also z. B. das Secunden-Watt oder Stunden-Watt. Die englische Board of Trade Unit ist = 1000 Stunden-Watt.

Obiger Betrag von 0,24104 Gramm-Calorien ist also das Wärme-Aequivalent eines Watt, und diese Menge von Wärme wird erzeugt, wenn der elektrische Strom keine elektrischen, sondern Wärme-Wirkungen hervorbringt. Umgekehrt brauchen wir zur Erzeugung einer Gramm-Calorie pro Secunde 4,164 VA.

Zwischen obigen Energiefactoren und dem Widerstande eines Leiters besteht das Ohm'sche Gesetz:

$$A = \frac{V}{\Omega}.$$

Als elektrische Meßinstrumente werden heutzutage für alle technischen Zwecke nur die von zuverlässigen Firmen gelieferten, die Zahl der Volt und Ampère direct auf Zifferblättern angebenden Voltmeter und Ampèremeter angewendet, deren Theorie hier nicht entwickelt werden kann. Sie sollten von Zeit zu Zeit in einem physikalischen Laboratorium geaicht werden.

Berechnung der Stromstärke. Das von Faraday 1833 entdeckte „elektrolytische Gesetz" lautet in der Fassung von F. Kohlrausch:

„Durch denselben Strom wird in der gleichen Zeit eine gleiche Anzahl elektrochemischer Molecüle zersetzt"; oder: „Jedes elektrochemische Molecül bedarf zu seiner Zersetzung derselben Elektricitätsmenge oder Stromstärke."

Für „elektrochemisches Molecül" können wir auch „Valenz" oder „Werthigkeit" setzen. Wir begreifen daher, daß Ströme von gleicher Stärke in gleicher Zeit *n* Mol. $NaCl$, aber nur $\frac{n}{2}$ Mol. Na_2SO_4, oder $CuSO_4$, oder $CaCl_2$ zersetzen; sowie daß aus Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, doppelt so viel Kupfer wie aus Kupferchlorid, $CuCl_2$, abgeschieden wird.

Nach dem Faraday'schen Gesetze ist also die elektrolytische Zersetzungsarbeit eine Function der Stromstärke, die man heute allgemein in „Ampère" ausdrückt, und des chemischen Aequivalentgewichtes, d. h. des Atomgewichtes, dividirt durch die Werthigkeit des betreffenden Elementes. Um zu dem wirklichen Betrage an Arbeit zu gelangen, müssen wir noch mit einer Constante multipliciren, welche, wie wir S. 554 sahen, für die Secunde 0,010386 mg[1]) oder für die Stunde 0,03739 g beträgt. Hieraus ergeben sich folgende elektrochemische Aequivalente, d. h. die Beträge (in Gramm), welche von einer Stromstärke = 1 *A* pro Stunde oder 24 Stunden der Theorie nach ausgeschieden oder durch secundäre Reactionen gebildet werden (wobei zu bedenken ist, daß bei der Bildung der Chlorate 6 Aequivalente verbraucht werden, nämlich $6KOH + 6Cl = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$):

	g pro *A* pro Stunde	g pro *A* pro 24 Stunden
Chlor	1,3236	31,766
Natrium	0,8600	20,640
Kalium	1,4582	34,997
Natriumhydrat	1,4956	35,894
Natriumcarbonat	1,9817	47,561
Kaliumhydrat	2,0938	50,251
Kaliumcarbonat	2,5799	61,918
Natriumchlorat	0,6630	15,912
Kaliumchlorat	0,7627	18,305
Wasserstoff	0,0374	0,898
Sauerstoff	0,2992	7,184

Von dieser theoretischen Zersetzungsarbeit kann man in Wirklichkeit mit einigermaßen rationellen Einrichtungen bei der Elektrolyse von Chlornatrium in Chlor und Aetznatron 80 bis 85 Proc., bei der Darstellung von Chloraten etwa 66 Proc. praktisch erreichen.

---

[1]) Hierfür werden auch andere Werthe angenommen, z. B. von Vogel und Rössing 0,010411; von Anderen wieder etwas weniger, z. B. 0,01035. Nach Borchers ist die genaueste Zahl 0,010359.

Die Ursachen des Unterschiedes zwischen dem theoretischen und dem praktisch erreichbaren elektrolytischen Wirkungsgrade des Stromes sind verschiedene. Zunächst ist es bei der Elektrolyse von wässerigen Lösungen unvermeidlich, daß Nebenreactionen eintreten, bei der Spaltung von Kochsalz namentlich die Bildung von Natriumhypochlorit und Natriumchlorat, oder beiden zugleich. Durch Anwendung guter Diaphragmen und auf anderen Wegen lassen sich diese Nebenreactionen verringern, aber nie ganz verhindern; und sie nehmen naturgemäß immer mehr überhand, je weiter die Umwandlung von $NaCl$ in $NaOH$ fortschreitet. Bei der elektrolytischen Darstellung von chlorsauren Salzen sind diese Nebenreactionen noch störender, indem hier eine Spaltung von Sauerstoff durch die secundäre Elektrolyse von Hypochlorit, und vielleicht auch von Chlorat eintritt (vergl. bei der elektrolytischen Darstellung der Chlorate).

Eine andere Ursache der unvollkommenen Ausnutzung der Stromstärke zur Spaltung von $NaCl$ ist die, daß, sobald $NaOH$, $NaClO_3$ ꝛc. entstanden ist, der Strom nicht nur durch das $NaCl$, sondern auch durch das $NaOH$ ꝛc. geleitet wird. Eine dritte ist die „Wanderung der Jonen von Endproducten" (S. 552). Diese beiden Erscheinungen sind z. B. (wie von vielen Anderen) von Hurter theoretisch und experimentell untersucht worden (On Electrolysis. Liverpool Physical Society, Inaugural adress by Ferd. Hurter, London 1893), wobei er sonderbarerweise annimmt, daß sie früher meist übersehen worden seien; sie haben ihn zu dem praktisch längst bekannten Schlusse geführt, daß der Wirkungsgrad des Stromes continuirlich abnimmt. Es lohnt nicht, die von ihm gefundenen Zahlen wiederzugeben, da sie nur für seine speciellen Bedingungen gelten und durch die Art der Diaphragmen, durch die Temperatur, überhaupt durch alle einzelnen Bedingungen des Processes für jeden Specialfall Aenderungen erfahren müssen. So kann ich z. B. aus praktischer Anschauung versichern, daß es in einer sehr gut geleiteten Fabrik für richtig angesehen wurde, die Elektrolyse nur bis zur Umwandlung von 26 Proc. des $NaCl$ in $NaOH$ zu führen, während ich in einer anderen Fabrik fand, daß man über 50 Proc. umwandelte, und anderwärts noch bessere Ergebnisse erhalten werden sollen.

Die Processe, bei denen das feste Product der Elektrolyse nicht mit dem Elektrolyten in Lösung bleibt, sondern irgendwie ausgeschieden wird, vermeiden die hauptsächlichen eben angeführten Verlustbedingungen. Hierher gehören die später zu beschreibenden Verfahren, bei denen Chlornatrium im geschmolzenen Zustande elektrolysirt wird, oder bei denen die Kathode mit Quecksilber in Berührung steht, welches das dort reducirte Natrium als solches im Zustande von Amalgam wegführt, ohne daß es durch Wasserzersetzung im Kathodenraume selbst in $NaOH$ übergehen könnte. Natürlich gilt dies auch z. B. von Lyte's Chlorproceß, bei dem geschmolzenes Chlorblei elektrolysirt wird. Die secundären Reactionen, die Spaltungen in der Lösung durch die Producte der Elektrolyse u. s. w. fallen hier ganz fort.

Zerlegungsarbeit im Elektrolyten. Um eine Verbindung, ein Molecül, in seine Jonen zu zerlegen, ist nicht nur eine gewisse Stromstärke, sondern auch eine gewisse Spannung (elektromotorische Kraft) erforderlich. Die Stromstärke wirkt nur einseitig quantitativ; aus dem Faraday'schen Gesetze

ersehen wir, daß Ströme von gleicher Stärke ganz verschiedene Gewichtsmengen von Jonen erzeugen, aber immer im Verhältniß ihrer Aequivalente. Nun ist bekanntlich zur Trennung eines Molecüls in seine Bestandtheile ein ebenso großer Gesammtbetrag von Kraft erforderlich, wie bei seiner Bildung frei geworden war. Diese Kraft steht aber für verschiedenartige Molecüle keineswegs im Verhältniß ihrer Aequivalente, wie dies bei dem Faraday'schen Gesetz allein maßgebend ist, sondern gleiche Aequivalente verschiedener Verbindungen repräsentiren ungemein verschiedene Mengen von Verbindungsenergie, deren Maß uns durch die „Wärmetönung“ gegeben ist, d. h. durch diejenige Menge von Wärme, welche bei der Bildung der betreffenden Verbindung aus ihren Bestandtheilen frei geworden war, und welche nun (als Wärme oder eine andere Form von Energie) von außen hinzugeführt werden muß, um die Verbindung wieder zu lösen und den einzelnen Bestandtheilen wieder ihre frühere potentielle Energie (im chemischen Sinne: ihre Activität oder ihr Verbindungsbestreben) zurückzugeben. Da die elektrische Arbeit sich aus Stromstärke und Spannung zusammensetzt, und da die Stromstärke nicht im Verhältniß zu der als Wärmetönung auftretenden Verbindungsenergie der Molecüle stehen kann, weil sie ja für gleiche Aequivalente aller Körper, also für alle Molecüle oder doch Valenzen, die gleiche ist, so müssen wir den zweiten Factor der zur Lösung der Verbindungsenergie erforderlichen Kraft ausschließlich in der Spannung suchen, die demnach im directen Verhältniß zur Wärmetönung stehen muß. Dies geht auch daraus hervor, daß in der That die beim Durchgange eines Stromes durch einen Leiter auftretende Wärme bei gleichen Stromstärken, also für gleich viel Molecüle, nur von der elektromotorischen Kraft abhängt.

Wir haben oben S. 555 gesehen, daß die Elektricitätsmenge (Stromstärke) von 1 Ampère das 0,010386 fache eines Milligramm-Aequivalentes oder das 0,000010386 fache eines Gramm-Aequivalentes der verschiedenen Stoffe abscheidet, bezw. zur Lösung bringt. 1 Gramm-Aequivalent erfordert also zur Lösung oder Abscheidung $\frac{1}{0{,}000010386} = 96283\,A$. Bezeichnet nun W die Wärmetönung oder Bildungswärme (einschließlich etwaiger Lösungswärme) eines Gramm-Aequivalentes der in Betracht kommenden chemischen Verbindung, E die in Volt ausgedrückte elektromotorische Kraft (das Potential), und führen wir hier noch das nach S. 554 ermittelte Wärme-Aequivalent eines Ampère = 4,164 ein, so ist

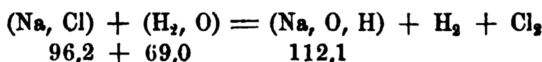
$$W = \frac{96283\,E}{4{,}164}$$

und

$$E = \frac{W}{23112}.$$

Das heißt: Die Wirkung eines Potentials von 1 Volt auf einen Elektrolyten ist gleich dem thermochemischen Aequivalent, ausgedrückt in Gramm-Calorien, dividirt durch die Constante 23112; oder, ausgedrückt in großen Calorien, dividirt durch 23,1.

Man könnte also den Betrag der zur Spaltung einer chemischen Verbindung erforderlichen Spannung (elektromotorischen Kraft) berechnen (Thomson'sche Regel), indem man die bei der Spaltung der Verbindung auftretende Wärmetönung (in großen Calorien) für jedes Aequivalent der betreffenden Verbindung mit der Zahl 23,1 [1]) dividirte, welche das elektromotorische Aequivalent der zur Spaltung erforderlichen molecularen Arbeit bedeutet. Im vorliegenden Falle handelt es sich hauptsächlich um die Spaltung von Chlornatrium in Lösung in Aetznatron und Chlor nach folgender thermochemischer Gleichung:



$$\begin{array}{ccc}(Na, Cl) + (H_2, O) & = & (Na, O, H) + H_2 + Cl_2 \\ 96{,}2 + 69{,}0 & & 112{,}1\end{array}$$

Wir müssen natürlich von der Zersetzungswärme des Elektrolyten die Bildungswärme des Productes abziehen. Das zweite System hat also 165,2—112,1 = 53,1 W.-E. weniger als das erste, und der Uebergang von dem ersten zum zweiten erfordert also $\frac{53{,}1}{23{,}1} = 2{,}30$ Volt für die moleculare Arbeit. Genau dieselbe Größe erhält man für die Spaltung von Chlorkaliumlösung in Aetzkali und Chlor.

Diese Zahlen sind viel niedriger, als die sofort zu gebenden, wie sie für die Spaltung der wasserfreien oder wasserfrei gedachten Chloride in Alkalimetall und Chlor erhalten werden. Der Grund hiervon ist der, daß die, allerdings auf einer secundären Reaction beruhende Bildung von Aetzalkali aus Alkalimetall und Wasser ebenfalls eine Quelle von Energie ist, die den Bedarf an Energie in Form von Elektricität für die moleculare Trennungsarbeit verringert.

Für die Spaltung von gelöstem Chlornatrium in Cl und Na (wie es z. B. bei der Anwendung von Quecksilber-Kathoden eintritt) zeigt die Rechnung eine erheblich größere Spannung, nämlich $\frac{96{,}2}{23{,}1} = 4{,}16$ Volt; für Chlorkalium in K und Cl: $\frac{100{,}8}{23{,}1} = 4{,}36\ V.$

Für geschmolzene Chloride zeigt die thermochemische Rechnung folgende Zahlen:

$$Na, Cl\ \frac{97{,}3}{23{,}1} = 4{,}21 \text{ Volt,}$$

$$K, Cl\ \frac{105{,}0}{23{,}1} = 4{,}53 \quad \text{"}$$

$$Ca, Cl_2\ \frac{170{,}2}{2 \times 23{,}1} = 3{,}68 \text{ Volt,}$$

$$Pb, Cl_2\ \frac{85{,}2}{2 \times 23{,}1} = 1{,}84 \quad \text{"}$$

Die berechnete Spannung weicht jedoch in diesen Fällen weit von der praktisch erforderlichen ab. Die hohe Schmelztemperatur, bei der man arbeiten

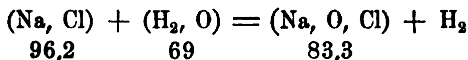
---

[1]) Berthelot nimmt 23,2, Andere nehmen nur 23,07 für das thermische Aequivalent eines Volt an, wie wir weiter unten bei Besprechung ihrer Arbeiten sehen werden.

muß, ist im allgemeinen für die Zersetzungen günstig, da sie selbst als Energiequelle dienen kann und den Bedarf an Elektricität für die Trennungsarbeit verringert, so daß man in einigen Fällen einen erheblich geringeren, als den berechneten Kraftbedarf verzeichnet. In anderen Fällen wird dieser aber bedeutend überschritten, wie wir sofort sehen werden.

Abgesehen hiervon, haben neuere Untersuchungen von Helmholtz u. A. gezeigt, daß die zur Lösung einer chemischen Verbindung erforderliche elektrische Spannung nicht ausschließlich von der bei der Bildung dieser Verbindung frei werdenden Wärme abhängt, sondern daß noch andere Factoren in Betracht kommen, auf welche hier aber nicht eingegangen werden kann, um so mehr, als die hierdurch entstehenden Abweichungen von der aus der Wärmetönung zu berechnenden Zersetzungsspannung meist keinen sehr bedeutenden Grad erreichen. Die Differenzen zwischen der Wärmetönung und der elektrischen Zersetzungsenergie treten in der Zersetzungszelle als „secundäre Wärme“ auf.

Für den Fall, wo die Producte der Elektrolyse sich im Bade selbst wieder vereinigen (stets aber unter Abscheidung irgend eines secundären Productes, da ja sonst die Elektrolyse gar keinen Sinn hätte), werden wir ebenfalls die Differenz der Bildungswärmen in Rechnung ziehen müssen. Also haben wir z. B. bei Darstellung einer Bleichflüssigkeit dadurch, daß das an der Anode entstehende Chlor mit dem an der Kathode (secundär) entstehenden Aetznatron, nach Entfernung des Wasserstoffs, zu Natriumhypochlorit zusammentritt, zu rechnen:



$$\underset{96,2}{(\mathrm{Na}, \mathrm{Cl})} + \underset{69}{(\mathrm{H}_2, \mathrm{O})} = \underset{83,3}{(\mathrm{Na}, \mathrm{O}, \mathrm{Cl})} + \mathrm{H}_2$$

also

$$\frac{165,2 - 83,3}{23,1} = 3,54\ V.$$

Weiter unten werden wir specielle theoretische und experimentelle Untersuchungen von Nourrisson, Berthelot u. A. über die Zersetzungsspannung verschiedener Körper erwähnen.

Diese Spannungen sind jedoch (abgesehen von dem oben erwähnten Falle des Arbeitens bei hohen Hitzegraden) nur als theoretische Minimalwerthe anzusehen. In der Praxis ändert sich das Verhältniß ungemein, erstens durch den inneren Widerstand des Bades, der bei Lösungen stets weitaus größer als bei festen (oder geschmolzenen) Körpern ist, auf den namentlich die Natur des Diaphragmas, welches den Anoden- vom Kathodenraume scheidet, den größten Einfluß hat; zweitens durch die Polarisation. Beide wirken im Sinne einer Erhöhung der praktisch nöthigen Spannung. Diejenigen Verfahren haben also einen großen theoretischen Vortheil, bei denen Diaphragmen u. s. w. vermieden werden können, was natürlich nur angeht, wenn die Producte der Elektrolyse verhindert werden können, wieder auf einander zu wirken; ferner diejenigen, bei denen keine Gase an den Elektroden gebildet werden, so daß keine Polarisation eintreten kann.

Es ist auch nicht zu übersehen, daß die elektromotorische Kraft im Großen oft größer als im Kleinen genommen werden muß, da man, um eine große Menge

von Ampères durch einen gegebenen Querschnitt hindurchzusenden, und dadurch eine genügend starke Production zu erzielen, mit größerer Potentialdifferenz, als eben nöthig, arbeiten muß. Man darf nach den heutigen Erfahrungen annehmen, daß selbst im Großbetriebe, einschließlich der Widerstände im Bade (bei guten Diaphragmen) und der Polarisation, eine Potentialdifferenz von 4 Volt unbedingt ausreichend für die Elektrolyse von Kochsalzlösungen ist.

Neben der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke ist auch die Stromdichte nicht zu übersehen, d. h. das Verhältniß der Oberfläche der Elektroden zu der durch dieselben hindurchgesendeten Menge von Strom. Die Stromdichte soll, um die besten Resultate zu erzielen, nicht sehr weit von einer gewissen Grenze abweichen, welche für verschiedene Apparate und Processe sehr verschieden und nur durch Erfahrung für jeden Einzelfall auszumitteln ist. Bei unrichtiger Stromdichte treten secundäre Processe ein, durch die viel Strom verloren gehen kann.

Wenn man in jedem bestimmten Falle, bei gegebener Elektrodenfläche, an einer gewissen Grenze der Stromstärke angekommen ist, so wird man diese Stromstärke nicht überschreiten können, ohne eine größere elektromotorische Kraft als vorher anzuwenden. Diese Grenze sei z. B. für einen bestimmten Fall bei 500 *A*, und die bis zu dieser Grenze aufzuwendende Klemmenspannung sei 4 *V*. Will man nun mehr Arbeit erzwingen und etwa 1000 *A* durch das Bad schicken, so wird dies nicht angehen, ohne größere Spannung anzuwenden.

Die bei der Vermehrung der Stromstärke erforderlich werdende Erhöhung der Klemmenspannung im Bade wird, wenn wir zunächst von dem Einflusse der Stromdichte absehen, sich nach folgender Formel berechnen, in der $\varDelta P$ die Klemmenspannung (Potentialdifferenz), I die Stromstärke, E die zur Trennung des Moleculs nothwendige Minimalspannung, nebst allen anderen bei wechselnder Stromstärke constant bleibenden Factoren, W den inneren Widerstand des Bades bedeuten:

$$\varDelta P . I = E I + I^2 . W.$$

Wir können diese Gleichung mit I dividiren und bekommen dann:

$$\varDelta P = E + I W,$$

d. h. die Potentialdifferenz nimmt nicht im einfachen Verhältnisse zur Stromstärke, sondern in einem geringeren Verhältnisse zu. Ist z. B. W nur klein gegenüber E, so wird man mit viel größerer Stromstärke arbeiten können, ohne die Klemmenspannung bedeutend erhöhen zu müssen. Dieses Verhältniß wird aber dadurch modificirt, daß bei Vermehrung der Stromstärke, wenn nicht auch die Elektrodenfläche vergrößert wird, die Stromdichte steigt, wodurch secundäre Erscheinungen hervorgerufen werden, welche die Spannung ganz bedeutend beeinflussen können, fast immer im Sinne einer Vergrößerung derselben. Man wird also z. B., um statt 500 *A* 1000 *A* durch das Bad zu bringen, vielleicht von 4 *V* auf 6 bis 8 *V* gehen müssen, und da die Zerlegungsarbeit nur im Verhältnisse der Stromstärke steigt, aber durch die Erhöhung der Spannung nicht beeinflußt wird, so wird man weit mehr Maschinenarbeit als im Verhältniß zur Mehrleistung aufwenden müssen. Da jedoch die Stromdichte nach Obigem eine bedeutende Componente für die Potentialdifferenz ist, so wird man jene unverhältniß-

mäßige Erhöhung der Maschinenarbeit für die gewünschte Mehrleistung häufig durch Vergrößerung der Anoden- oder Kathodenfläche, oder beider, vermeiden können. Auch in solchen Fällen, wo dies nicht möglich ist, arbeitet man zuweilen mit höherer, als der minimalen Stromdichte, um die Bäder schneller gehen lassen zu können; das ist eben Rechnungssache für jeden Einzelfall.

Die Wirkung der Stromdichte äußert sich auch z. B. in folgender Weise. Hat man eine sehr große Stromdichte angewendet, d. h. kräftige Ströme durch kleine Elektroden geleitet, so kann es vorkommen, daß die ausgeschiedenen Bestandtheile, welche auf ihre Umgebung wirksam sein sollen, nur theilweise zu dieser Wirkung gelangen, weil sie nicht mit einer genügend großen Oberfläche der angrenzenden Körper in Berührung stehen. In ganz ähnlicher Weise kann eine Verminderung der Concentration des Elektrolyten wirken, wo auch dem Anion oder Kation nicht genügend Molecüle zur Hervorbringung der secundären Reaction zu Gebote stehen können. Beides wirkt also nur auf die secundären Processe, während die primäre Elektrolyse von der Größe und Natur der Elektroden, sowie von der Concentration der Lösung unabhängig ist[1]).

Wie wir sehen werden, wenden fast alle Erfinder zur Elektrolyse von wässerigen Lösungen von Chlornatrium Diaphragmen an, und zwar aus sehr gutem Grunde, weil nämlich bei der von jenen Erfindern gewählten Apparatanordnung sonst die secundären Reactionen zu sehr überhand nehmen. Die Diaphragmen verursachen freilich nicht nur Verlust an elektromotorischer Kraft durch die Vergrößerung des inneren Widerstandes (S. 552), sondern sind auch in vielen Fällen von sehr leicht zerstörbarer Art. Eine große Menge von Vorschlägen betrifft diesen Gegenstand, so wie auch die Anoden, welche nicht nur dem Angriffe des Chlors fortwährend ausgesetzt sind, sondern oft noch mehr durch die Wirkung des durch secundäre Reactionen gebildeten Sauerstoffs leiden. Soweit diese Vorschläge nicht schon bei Beschreibung der Apparate angeführt werden, sind sie im 30. Capitel zusammengestellt.

Leistung der Dynamomaschinen.

Durch Multiplication der nöthigen elektromotorischen Kraft mit der Stromstärke kommen wir auf die von der Dynamomaschine zu leistende Arbeit, welche man in „Volt-Ampères" oder „Watt" ausdrückt (S. 554). Mit einer Pferdekraft kann man (nach deutscher Berechnung derselben = 75 mkg) 736 Watt leisten, nach englischer Berechnung (550 Fußpfund = 76,041 mkg) 746 Watt. Statt der Pferdekraft wird den Berechnungen oft auch das „Kilowatt" = 1000 Watt, zu Grunde gelegt, in England wird eine Kilowatt-Stunde: „Board of Trade Unit" genannt. Bei einer Potentialdifferenz von 4 Volt wird also z. B. eine Pferdekraft $\frac{736}{4} = 184$ Ampère leisten, also theoretisch

[1]) Bei wachsender Stromdichte oder Verminderung der Concentration können nach Dr. W. Borchers auch andere primär elektrolytische Vorgänge neben dem beabsichtigten eingeleitet werden, die man vielfach irrig als secundär bezeichnet hat.

184 × 1,3236 g Chlor = 243,5 g in der Stunde liefern. Dies wird in 24 Stunden 5844 g, in 300 Arbeitstagen 1753 kg Chlor ausmachen. Man darf aber nicht übersehen, daß hier elektrische Pferdekräfte verstanden werden, d. h. die an den Polklemmen der Dynamomaschine gelieferte Leistung, welche bei großen Maschinen 7 bis 10 Proc. geringer als die der an der Motorenwelle gebremsten oder etwa 15 Proc. geringer als die der im Dampfcylinder indicirten Pferdekräfte ist; für diese kann man nur eine Leistung von 630 Volt-Ampère annehmen. Bei Berechnung nach Kilowatt fällt jede Zweideutigkeit weg.

Bei kleinen Maschinen fallen alle diese Verhältnisse viel ungünstiger aus. Hier braucht schon von vornherein die Dampfmaschine für die indicirte Pferdekraft viel mehr Kohlen als bei großen, mit guten Expansionsvorrichtungen und Condensation wirkenden Dampfmaschinen; während die besten Maschinen der letzten Art (Triplex-Expansion) mit 0,8 kg guter Kohle pro Pferdekraftstunde auskommen, werden kleine Hochdruckmaschinen 2 kg und mehr brauchen. Die großen Maschinen erleiden weniger Verlust zwischen dem Dampfcylinder und der Welle, und ebenso ist der Wirkungsgrad der großen Dynamos höher als der der kleinen. Namentlich aber ist der Verlust an Stromarbeit groß bei Dynamos von niedriger Spannung. Man wendet deshalb stets Dynamos von höherer Spannung an, und schaltet dann mehrere Bäder hintereinander, so daß z. B. eine Dynamo von 50 *V* wirksamer Spannung 10 Bäder mit je 5 *V* Potentialdifferenz bedient.

Ueber die Ausnutzung der Energie bei der Umwandlung in elektrischen Strom spricht Quincke (Chem.-Ztg. 1893, S. 654). Bei den allerbesten Dampfmaschinen, die nur $5^1/_2$ kg Dampf pro Pferdestunde brauchen, erleidet man doch im Kessel einen Verlust von 16 Proc., in der Dampfmaschine einen solchen von 82 Proc., und am Dynamo noch von 8 Proc. der zugeführten Energie. Immerhin ist dies noch heute die einzig mögliche [?] Quelle von Elektricität. Die trockene Gasbatterie von Mond und Langer (mit verdünnter Schwefelsäure getränkte Gypsplatten, auf denen beiderseits mit Platinschwarz bestrichene Platinfolie liegt, während auf der einen Seite Wasserstoff, auf der anderen Sauerstoff entlang streicht) hat es nicht zu praktischer Bedeutung gebracht. [Ob die Batterie von Borchers (Zeitschr. f. Elektrotechn. und Elektrochem. 1894; Ber. über Jahresversamml., S. 24; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 26) oder andere der Art dazu im Stande sein werden, muß natürlich erst die Zukunft lehren. Zur Zeit ist ohne alle Frage Wasserkraft, mit directer Kuppelung der Dynamos auf die Turbinen, die billigste Quelle von Elektricität.]

Specielle wissenschaftliche Untersuchungen über die Elektrolyse von Chloriden.

Die älteren Untersuchungen in der erwähnten Richtung können heute nur noch sehr wenig Interesse beanspruchen, und seien deshalb nur pro memoria citirt: Lidoff und Tichriomiroff (Chem. Centralbl. 1882, **13**, 747); Naudin und Bidet (Bull. Soc. Chim. 1883, **40**, 2); Jurisch (Chem. Ind. 1888, S. 100).

Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 722) giebt zu, daß die endothermische Reaction: $2 NaCl + 2 H_2O = 2 NaOH + H_2 + Cl_2$ (welche für 58,5 NaCl 53060 W.-E. verlangt) durch Elektricität bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden kann, und daß sowohl hierin ein Vortheil der Elektrolyse liege, wie auch darin, daß man bei der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit größere Temperatur-Intervalle ausnutzen kann, als bei der directen Anwendung von Wärme. Aber verglichen mit unseren mechanischen Kräften sind die Molecularkräfte sehr groß und braucht man daher sehr große Maschinen, um verhältnißmäßig wenig Arbeit zu leisten. Man braucht einen Strom von 1000 Ampère Tag und Nacht drei Jahre lang, um 1000 kg Wasserstoff oder sein Aequivalent durch Elektrolyse zu erzeugen. [Das bedeutet aber doch 35,5 Tonnen Chlor oder 100 Tonnen Chlorkalk!] Auch braucht man, trotzdem die Uebertragung von mechanischer Kraft in Elektricität heute sehr vollkommen von statten geht (etwa 90 Proc.), doch viel mehr Elektricität als theoretisch nöthig, um die Widerstände zu überwinden u. s. w. Wenn man die Kosten einer Pferdekraftstunde = $^1/_4$ d. ($2^1/_8$ Pfg.) rechnet und annimmt, daß 20 Proc. bei der Umwandlung von mechanischer Kraft im elektrischen Strome und wieder 50 Proc. bei der Umwandlung dieses Stromes in Moleculararbeit verloren geht, so kommt Hurter auf die Summe von 4 Pfd. Strl. (= 80 Mk.) als Kosten der Zersetzung von 1000 kg Salz in Chlor und eine Lösung von Aetznatron, während der Leblanc-Proceß sämmtliche Producte von einer Tonne Salz für 6 Pfd. Strl. verkauft (?).

Ein anderer Uebelstand ist nach Hurter der große Verlust durch Widerstände in porösen Diaphragmen, welche auf 0,01 und sogar auf 0,1 Ohm wachsen können. Um bei einem Widerstande von 0,01 Ohm 1000 Ampère durch das Bad zu senden, müssen wir nach dem Ohm'schen Gesetz 12 Volt Spannung anwenden, wenn wir die Polarisation $v = 2$ Volt annehmen, nach der Formel: $A = \frac{V - v}{\Omega}$; das heißt, wir verlieren 85 Proc. der Maschinenkraft durch den Widerstand des Diaphragmas.

Ferner sind die gebildeten Producte ebenfalls Leiter; der Strom geht auch durch das Aetznatron und eine andere Zersetzung tritt ein, bei der Sauerstoff entsteht. Nach Hurter biete die Trennung der Reactionsproducte bei dem elektrolytischen Verfahren „beinahe unüberwindbare Schwierigkeiten“ [welche aber von der Praxis schon kurz darauf vollständig überwunden worden sind!] so daß für die Darstellung von billigen Stoffen die Elektrolyse als Fabrikoperation „praktisch nicht durchführbar“ sei.

Hurter's Prämissen sind, wie aus dem allgemeinen Theile dieses Capitels erhellt, principiell richtig; aber sie führten ihn durch Einschaltung von willkürlichen Annahmen zu einem ganzen falschen Endschlusse, vor allem durch den Irrthum, daß man bei porösen Diaphragmen eine Potentialdifferenz von 12 Volt anwenden, also 85 Proc. der Maschinenkraft nur zur Ueberwindung von Widerständen und der Polarisation verbrauchen müsse. Es ist heute allgemein bekannt, daß man bei einigermaßen rationell eingerichteten Diaphragmen auch im Großbetriebe bei richtiger Stromdichte mit höchstens 4 Volt Klemmenspannung bei wässerigen Lösungen von Chlornatrium auskommt.

Ein neuer Aufsatz Hurter's in Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 428, enthält wenig für die Praxis Brauchbares und seine Schlüsse wurden in der Discussion über seinen Vortrag stark angegriffen.

Eine längere Reihe von Versuchen über die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse von wässerigen Chloridlösungen wurde in Hempel's Laboratorium von Fogh ausgeführt (Dissertation, Dresden 1889). Die Mehrzahl seiner Resultate waren aus den allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Stromes, aus der Aenderung des Leitungswiderstandes durch Temperatur und Concentration und so weiter a priori vorauszusehen, so z. B. daß die Elektrolyse bei 60° besser als bei 15° oder gar bei — 16°, und besser in concentrirten als in verdünnten Lösungen vor sich geht, sowie daß es besser ist, die Elektroden näher an einander, als in größerer Entfernung zu halten. Was die secundären Reactionen betrifft, so zeigte sich im Verhältniß zum Wasserstoff immer viel weniger Chlor, als der Theorie entspricht, daneben auch Sauerstoff, in Folge der Bildung von Hypochlorit, das zum Theil unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Bei höherer Temperatur verschwindet das Hypochlorit und geht in Chlorat über. Stellt man die Anode unter die Kathode, so daß das Chlor durch die kaustische Lösung aufsteigen muß, so entweicht gar kein Chlor. Bei Anwendung eines Diaphragmas wird anfangs reines Chlor entwickelt, dem sich aber allmälig immer mehr Sauerstoff beimengt, indem Aetzlauge in den Anodenraum hinein diffundirt und Hypochlorit entsteht, das dann durch die Elektrolyse in Metall, Sauerstoff und Chlor zerfällt. — Wenn man ohne Diaphragma so arbeitet, daß das Chlor sofort mit dem Aetzalkali zu Hypochlorit zusammentritt, so kann man dies nur bis zu einem sehr geringen Grade thun; man kommt bald an eine Grenze, bei der kein weiteres Hypochlorit mehr entsteht; dieser Maximalwerth erhält sich lange constant, um dann sehr allmälig wieder abzunehmen. Diese Abnahme geschieht sehr unregelmäßig und muß daher von der elektrolytischen Zersetzung unabhängig sein, wird vielmehr vermuthlich durch den nascirenden Wasserstoff verursacht. Dagegen kann man nach und nach die Gesammtmenge des KCl oder NaCl in Chlorat überführen; so lange noch Chlorid vorhanden ist, wird kein Chlorat elektrolytisch zersetzt. Ein Theil des Chlorats wird jedoch durch nascirenden Wasserstoff reducirt; die Anwendung des Verfahrens in der Industrie ist daher nur bei billiger Stromquelle möglich [was übrigens schon vor der Veröffentlichung von Fogh durch Gall und Montlaur im Großen durchgeführt worden war; s. später].

Fogh unterscheidet bei der Elektrolyse einer wässerigen Chlornatriumlösung ohne Diaphragma bei 10 bis 15° folgende Stadien:

A. Anfangsproceß. 1. Elektrolytische Zerlegung von NaCl in Na und Cl. 2. Zersetzung von Wasser durch das Metall: $Na + H_2O = NaOH + H$. 3. Reaction des Chlors auf das Hydroxyd; Bildung von Hypochlorit.

B. Hauptproceß. 4. Gemeinsame elektrolytische Zerlegung von Chlorid und Hypochlorit nach dem molecularen Verhältniß 15 : 1. Wiederholung der Vorgänge 2. und 3. 5. Umsetzung von Hypochlorit in Chlorat und Chlorid.

C. Nebenproceß. Reduction von Hypochlorit und Chlorat durch nascirenden Wasserstoff.

Setzt man die Elektrolyse nach Beendigung des Hauptprocesses fort, so beginnt die Zerlegung von Chlorat. Um 2 Mol. Chlorat zu erzeugen, muß man eine Strommenge anwenden, welche 16 Mol. Cl aus Chloridlösungen entwickeln kann; da nun 2 Mol. Chlorat nur 12 Mol. Chlorid entsprechen, so verwerthet der Hauptproceß nur $\frac{12}{16} = 75$ Proc. für die Bildung von Chlorat. Bei Abwesenheit eines Diaphragmas wird jedoch ein großer Theil des Chlorats (bei seinen Versuchen $^2/_3$) durch den nascirenden Wasserstoff zersetzt, und somit nur 25 Proc. des Stromes verwerthet. [Vgl. jedoch die Untersuchungen von Oettel im 29. Capitel.]

Bei der Elektrolyse von Chlorcalcium und Chlormagnesium mit Diaphragma kann das gebildete unlösliche Hydroxyd nicht in den Anodenraum zurückgelangen; secundäre Reactionen sind dadurch ausgeschlossen, und man kann fast die Gesammtmenge des Stromes chemisch verwerthen. Man kann dies mit einer Klemmenspannung von 2,7 *V* thun, und kann dann mit einer Pferdekraft (= 630 *V-A*) in einer Stunde 303 g Chlor, 315,8 g Kalkhydrat und 8,5 g Wasserstoff darstellen. Indem Fogh die Verwerthung des letzteren als Brennstoff voraussetzt [was in der Praxis bisher allerdings noch nirgends ausgeführt werden konnte] und eine Pferdekraftsstunde = 627840 Calorien aussetzt, kommt er für die elektrische Erzeugung von 71 g Chlor und 74 g Kalkhydrat auf einen Verbrauch von 78817 Calorien, gegenüber 82806 Calorien für die Erzeugung der entsprechenden Menge von Chlorkalk aus Kochsalz, Schwefelsäure, Braunstein und Kalkstein. [Diese Berechnung hat keinen großen Werth.]

Nourrisson (Compt. rend. 1894, **113**, 189) stellte Rechnungen und Beobachtungen über die kleinste elektromotorische Kraft an, die zur Elektrolyse von gelösten Alkalisalzen nöthig ist. Seine Rechnungen gründen sich auf das oben S. 559 f. entwickelte Princip: Division des Unterschiedes in den Wärmetönungen der Ausgangs- und Endproducte durch eine Constante (für die er 23,2 annimmt) unter Berücksichtigung von Helmholtz's neueren Untersuchungen. Bei Chlornatrium zieht er von jenem Unterschiede (53 Cal.) auch noch 6 Cal. für secundäre Bildung von Chlor und Sauerstoffverbindungen ab, und gelangt daher zu einer Minimalspannung von 2,02 *V*. [Oettel (s. u.) hat jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß jener Abzug durchaus unzulässig ist, und daß man daher die früher berechnete Zahl 2,30 *V* beibehalten müsse.] Für Spaltung von Natriumsulfat berechnet Nourrisson jene Größe auf 2,15 *V*. Für alle alkalischen Salze der Oxysäuren sei jenes Minimum eine Constante. Die Rechnungen werden ergänzt durch experimentelle Beobachtungen der Minimalspannungen, von denen folgende hier angeführt sein mögen:

K, Cl	2,00 Volt	K_2, SO_4	2,4 Volt	K, NO_3	2,32 Volt
Na, Cl	2,02 „	Na_2, SO_4	2,4 „	Na, NO_3	2,36 „
Ca, Cl_2	1,95 „	$(NH_4)_2, SO_4$	2,29 „	$Ca, (NO_3)_2$	2,28 „
Ba, Cl_2	1,94 „			$Ba, (NO_3)_2$	2,37 „
NH_4, Cl	1,83 „				

[Nach Oettel a. a. O. müssen diese niedrigen Resultate bei den Chloriden auf Instrumentenfehler zurückgeführt werden.]

Auch Le Blanc (Compt. rend. 118, 411) hat experimentelle Untersuchungen über das Minimum der Zersetzungstension angestellt und findet sogar noch etwas niedrigere Resultate, nämlich für K, Cl 1,96 *V*, für Na, Cl 1,98, für Ca, Cl_2 1,89, für K_2, SO_4 2,21, für Na_2, SO_4 2,21 etc.

Berthelot (ibid. p. 412) erwähnt, daß die von Nourrisson und Le Blanc gefundenen Werthe sich aus einem von ihm 1882 publicirten Aufsatze ableiten lassen; die Berechnung führte ihn z. B. für K_2, SO_4 auf $\frac{15,7 + 34,5}{23,2}$ $= 2,16$, die Beobachtung auf 2,20 *V*.

Oettel (Chem.-Ztg. 1894, S. 69) corrigirt Nourrisson's Rechnung (s. o.); da seine weiteren Ausführungen von Interesse sind, so sei hier etwas ausführlicher darauf eingegangen. Benutzt man Elektroden mit rauher Oberfläche, so kann man oft die Zersetzungsspannung direct messen, d. h. diejenige Spannung, unterhalb deren keine Elektrolyse eintritt. An rauhen Elektrodenflächen verdichtet sich eine genügende Menge von flüssigen oder gasförmigen Reactionsproducten, um die Versuchszelle für sehr kurze Zeit zu einem Accumulator zu machen. Man unterbricht nach einiger Zeit die Stromzuführung und legt ein Instrument von hohem Widerstand an, an dessen Nadelausschlag man die Spannung direct ablesen kann. Während ein minimaler (Polarisations-) Strom durch das Instrument fließt, spielen sich in der Versuchszelle dieselben Reactionen, wie früher beim primären Strome, aber im umgekehrten Sinne ab, und man beobachtet die Zersetzungsspannung so lange direct, als die beiden Elektroden noch mit den Reactionsproducten beladen sind; nach deren Verbrauch sinkt die Spannung. Die Zeitdauer, während derer der Polarisationsstrom die volle Zersetzungsspannung aufweist, ist von der Größe der Elektroden abhängig. Bei Kochsalzelektrolysen unter Benutzung von Schwarzblech bezw. Retortenkohle als Elektroden und einer Thonzelle als Diaphragma fand Oettel mit dem Siemens'schen Torsionsgalvanometer, bei Stromstärken von 3 bis 60 *A*, die Zersetzungsspannung zu 2,25 bis 2,28 *V*, also sehr nahe der oben berechneten Zahl von 2,30. Die von Nourrisson beobachteten 2 *V* dürften wohl auf Fehler der Instrumente zurückzuführen sein.

In dem Diaphragma, z. B. der Thonzelle, treffen die in der Anodenkammer entstehende Lösung von Chlor in Salzlauge und die in der Kathodenkammer gebildete Lösung von Aetznatron auf einander und bilden Natriumhypochlorit. In der Kathodenkammer wird dieses durch die reducirende Kraft des Stromes rasch in Chlornatrium zurückverwandelt; in der Anodenkammer wird es theils zu Natriumchlorat oxydirt, theils elektrolytisch zersetzt in der Weise, daß das Natrium zur Kathode wandert und dort in NaOH und H_2 übergeht, während unterchlorige Säure und Sauerstoff an der Anode auftreten. Ebenso wird auch ein Theil des tertiär gebildeten chlorsauren Salzes wieder elektrolytisch zersetzt unter Auftreten von H, NaOH, $HClO_3$ und O; ein anderer Theil wandert in die Kathodenkammer und wird dort zu Chlornatrium reducirt.

Die Bildung von Sauerstoffverbindungen des Chlors ist demnach auf rein chemische Wechselwirkung zwischen Chlor und Aetzalkali zurückzuführen, und ihre Menge steht in directem Verhältniß zu der Geschwindigkeit, mit der die beiden

Laugen durch die Membran (des Diaphragmas) hindurch diffundiren. Unter sonst gleichen Verhältnissen steigt die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Verschiedenheit der Lösungen und der Durchlässigkeit der Membran. Hiermit stimmt es überein, daß um so mehr Hypochlorit entsteht, je mehr freies Aetzalkali in der Kathodenlauge enthalten ist, und wenn recht poröse Membranen verwendet werden.

Für eine directe Oxydation des Alkalichlorids zu Hypochlorit und Chlorat durch den elektrischen Strom liegen noch keine sicheren Beobachtungen vor.

Es steht fest, daß bei der Elektrolyse der Alkalichloride dem Chlor auch Sauerstoff beigemischt ist, was meist auf die secundäre Zersetzung des Hypochlorits zurückgeführt wird. Die geringe Menge des letzteren genügt jedoch nicht zur Erklärung der oft nicht unbeträchtlichen Sauerstoffmenge. Man kann diese auf einen anderen Vorgang zurückführen. Das Aetzalkali in der Kathodenkammer wird ebenfalls vom Strome zersetzt, und zwar in Alkalimetall, Wasserstoff und Sauerstoff. Das Metall regenerirt natürlich sofort das zersetzte Molekel Aetzalkali, so daß der Erfolg der der Wasserzersetzung ist.

In welchem Verhältnisse sich die Stromleitung und damit die Zersetzung zwischen Aetzalkali und Alkalichlorid theilt, hängt von der Concentration und Alkalinität der Laugen ab. Zwei Momente begünstigen die Stromleitung durch das Aetzalkali: erstens leitet es bei gleicher Concentration besser als das Chlorid, zweitens ist seine Zersetzungsspannung geringer als die des Chlorids, nämlich gleich der des Wassers = 1,5 *V*.

Der durch die Wasserzersetzung absorbirte Stromantheil ist natürlich verloren, und die Ausbeute sinkt also mit dem Wachsen des Sauerstoffgehaltes neben dem Chlor. Noch weit ungünstiger wird jedenfalls die Stromausbeute bei der Elektrolyse von Alkalisulfaten ausfallen, denn hier sind beide Endproducte gute Leiter, und der Strom wird mithin gleichzeitig drei Substanzen zersetzen: das ursprüngliche Salz, die Schwefelsäure und das Aetzalkali.

Mit Obigem stimmt es, daß nach Fogh (vgl. Inauguraldissertation, S. 564) das aus Chlorcalcium und Chlormagnesium abgeschiedene Chlor sauerstofffrei und sehr rein ist. Hier betheiligen sich die an der Kathode abgeschiedenen, schwerlöslichen oder unlöslichen Hydroxyde nicht an der Stromleitung, in Folge wovon kein Sauerstoff auftritt.

Im Gegensatz zu der öfters ausgesprochenen Meinung, daß bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen zuweilen schon Wasser primär mit zersetzt werde, weist Arrhenius (Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 805) nach, daß dies nicht der Fall ist. Er zeigte durch Versuche, daß stets einige Zeit nach Stromschluß vergeht, ehe Wasserstoff an einer Quecksilberelektrode sichtbar wird, während in Schwefelsäure die Wasserstoffentwickelung momentan beginnt, was die primäre Ausscheidung von Alkalimetall und Bildung von Amalgam unzweifelhaft beweist. Die zur Elektrolyse nöthige elektromotorische Kraft wird von den secundären Vorgängen beeinflußt und kann unter Umständen von diesen allein bedingt sein. Wenn das Resultat der secundären Processe in mehreren Fällen dasselbe ist, wie bei der Elektrolyse der Alkalisalze, so wird die elektromotorische Kraft gleich groß, unabhängig von der Natur der Salze. Alle bisher bekannten Thatsachen sprechen

dafür, daß das Wasser für sich allein, wie auch bei Gegenwart von Elektrolyten, nur in äußerst geringem Maße an der Elektricitätsleitung und der Zersetzung betheiligt ist.

(Die Acten über diesen Gegenstand sind wohl noch nicht geschlossen. Nach W. Borchers ist bei geringer Concentration der Salzlösung und hoher Stromdichte eine primäre Wasserzersetzung durchaus nicht ausgeschlossen.)

Kosten der Elektrolyse.

Croß und Bevan machen bei Gelegenheit einer Besprechung vom elektrolytischen Verfahren (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 963) folgende Berechnung, der ich meine Bemerkungen in [ ] beifüge. Zunächst kommt es auf die Kosten der Kraft an. Bei großen Maschinen bester Construction, sagen wir zwei zu 1200 Pferdestärken = 2400 Pfst., kann man $2^1/_2$ Pfd. Kohlen pro Pferdekraftstunde ansetzen [dies ist = 1,13 kg, was in der That jedenfalls ausreichen sollte]. Man hat dann pro 24 Stunden aufzuwenden:

		Pfd. Strl.	Sh.	D.
Kohlen, $2400 \times 2^1/_2 \times 24$ Pfd. = 64 Tonnen zu 10 Sh. . .		32	—	—
Arbeit, 2 Schichten zu 8 Mann, zu 5 Sh.		4	—	—
Abnutzung, 10 Proc. für 300 Tage				
auf Maschinen	10000 Pfd. Strl.			
„ Kessel	7000 „ „			
	17000 Pfd. Strl.	5	14	—
Oel, Putzmaterial ꝛc.		1	—	—
		42	14	—

Dies würde, mit 24×2400 dividirt, 0,18 D. (= 1,53 Pfg.) pro Pferdekraftstunde bedeuten, doch nehmen Croß und Bevan zur Sicherheit 0,25 D. (= 2,125 Pfg.) dafür an. [In Deutschland wird dies bei mittleren Kohlenpreisen in den kohlenreichen Industriebezirken ebenfalls ausreichen; es entspricht 150 Mk. pro Pferdekraft für 24stündigen Betrieb.]

Mit Obigem stimmt ein Anschlag von Hopkinson, wonach man eine Kilowattstunde für 0,33 D. herstellen könne, was fast genau 0,25 D. pro Pferdekraftstunde entspricht. [Swinburne (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 455) giebt sogar 0,25 D. als Kosten einer Kilowattstunde einschließlich Zinsen und Amortisation.]

Die obigen 2400 Pferdekräfte kann man, nach Umwandlung in Strom und an den Polklemmen der Elektrolysatoren abgeliefert, gleichwerthig mit 2000 Pferdekräften rechnen, was 17 Proc. Verlust für Umwandlung und Leitungsverlust entspricht. Dies entspricht $2000 \times 746 = 1492000$ Watt. [In Deutschland würde man nur $2000 \times 736 = 1472000$ Watt rechnen.]

Sehr viel kommt nun darauf an, mit was für einer Spannung man arbeiten kann. Bei dem Greenwood- oder dem Le Sueur-Verfahren kann man nach Croß und Bevan Angaben mit $4^1/_2$ Volt Potentialdifferenz arbeiten [bei anderen Verfahren kommt man notorisch mit noch weniger aus, kann also

Obiges wohl acceptiren]. Dividiren wir also obige 1492000 Watt durch $4^1/_2$ *V*, so kommen wir auf eine Stromstärke von 331555 Ampère = 7957320 Ampèrestunden im Tage.

Eine Ampèrestunde macht der Theorie nach 0,00292 Pfd. [1,324 g; oben S. 557 ist 1,3236 g gerechnet] Chlor pro Stunde; Obiges entspricht also 7957320 × 0,00292 = 23235 Pfd. [oder 10539,3 kg] Chlor in 24 Stunden. Nehmen wir eine praktische Ausbeute von 80 Proc. der Theorie [was man allerdings als Minimum thun darf], so kommt man für eine Stromstärke von 331555 *A* auf 18588 Pfd. [= 8431 kg] Chlor, entsprechend 22,43 englischen Tonnen [22,79 metr. Tonnen] 37 proc. Chlorkalk in 24 Stunden.

Jede Ampèrestunde giebt theoretisch 0,0033 Pfd. NaOH [= 1,497 g; oben = 1,4956]. Eine ähnliche Berechnung wie die obige giebt uns 9,378 Tonnen kaustische Soda oder 12,426 Tonnen calcinirte Soda in 24 Stunden.

Die Kosten dieser Mengen von Producten berechnen Croß und Bevan wie folgt:

		Pfd. Strl.	Sh.	D.
18 Tonnen Salz zu 12 Sh.		10	16	—
12 „ Kalk zu 12 Sh.		7	4	—
Kraft, 2400 × 24 = 57600 Pferdekraftstunden zu $^1/_4$ D.		60	—	—
Arbeit		10	—	—
Fässer und Verpackung		18	—	—
Abnutzung, 10 Proc. für 300 Tage:				
Elektrolytischer Apparat	12000 Pfd. Strl.			
Dynamomaschinen	8000 „ „			
Tröge, Pumpen, Gebäude	10000 „ „			
	30000 Pfd. Strl.	10	—	—
Aufsicht		1	—	—
Generalkosten		4	—	—
		121	—	—

Für die Erneuerung von Diaphragmen und Anoden beim Le Sueur-Verfahren (s. d.) rechnen sie 30 Pfd. Strl.; für Erzeugung der Kohlensäure bei demselben Verfahren 2 Pfd. Strl., wodurch die Gesammtkosten bei calcinirter Soda auf 153 Pfd. Strl. kommen. Bei Aetznatron kommen noch die Kosten für Verdampfung hinzu, die sie auf 1 Pfd. Strl. pro Tonne (also etwas über 9 Pfd. Strl.) rechnen. Uebrigens wird das Aetznatron bei vielen Processen stark kochsalzhaltig und daher etwas weniger werthvoll sein. [Das kann vermieden werden.]

[Zu dieser Kostenberechnung müssen einige Bemerkungen gemacht werden. Sie gilt im Großen und Ganzen für alle elektrolytischen Soda- und Chlorverfahren, bei denen die Potentialdifferenz nicht erheblich größer oder kleiner als 4,5 *V* ist, und hat deshalb allgemeineres Interesse. Man muß anerkennen, daß die meisten der Zahlen keineswegs zu niedrig gegriffen sind. Mit den besten Triplex-Expansionsmaschinen braucht man doch entschieden weniger als 1,13 kg pro Pferdekraftstunde; man sollte mit 0,8 kg auskommen. Dabei haben ja

außerdem Croß und Bevan die von ihnen herausgerechnete Zahl von 0,18 D. noch auf 0,25 D., also um 40 Proc. erhöht. Bei Wasserkraft kommt man natürlich auf erheblich geringere Zahlen. In der Schweiz z. B. kann man bei Wasserkraft als Selbstkosten 1 Centime (0,8 Pfg.) pro Pferdekraftstunde in Form von Strom (735 Watt), also schon mit den Umwandlungsverlusten in elektrische Energie rechnen [1]). Am Niagarafall berechnet man 18 Dollar = 75 Mark jährlich pro elektrische Pferdekraft, d. h. etwa 1 Pfennig pro Stunde. Auch die Klemmenspannung von $4\frac{1}{2}$ V ist höher als nöthig; theoretisch braucht man nur 2 V zur Elektrolyse selbst (S. 567), und $2\frac{1}{2}$ V für Widerstand und Polarisation ist entschieden mehr, als bei guten Diaphragmen &c. gebraucht wird; 2 V ist dafür jedenfalls genügend. Uebrigens stellen auch Croß und Bevan jene $4\frac{1}{2}$ V als ein Maximum hin. Die Abnutzung der Anoden wird, ebenfalls bei guter Beschaffenheit derselben und richtiger, vom Chlor nicht angreifbarer Verbindung mit der Stromleitung eine viel geringere sein, als nach sechs bis acht Wochen. Ob die Greenwood'schen Diaphragmen sich ewig halten, wie der Erfinder meint, ist sehr zweifelhaft. Daß die häufige Erneuerung der Diaphragmen bei Le Sueur's und ähnlichen Verfahren ein äußerst schwacher Punkt ist, der selbst durch die dafür gerechneten 30 Pfd. Strl. nicht compensirt werden wird, scheint unzweifelhaft. Auf gute Anoden und Diaphragmen kommt in der That fast alles bei der Elektrolyse von Chloriden an. Bei dem Le Sueur'schen Verfahren ist auch die Umwandlung in Bicarbonat und Wiederverwandlung desselben in calcinirte Soda sehr irrationell, und gewiß mit 2 Pfd. Strl. für 12 Tonnen nicht entfernt zu bezahlen. Andererseits ist auch die Umwandlung einer sehr großen Menge von Chlornatrium, nebst etwas Natriumchlorat &c. enthaltenden 10proc. Aetznatronlauge in käufliches Aetznatron viel umständlicher und kostspieliger, als meist angenommen wird. Auch sind die Kosten für Erwärmung der Bäder nicht verrechnet. Immerhin kann man sagen, daß obige Kostenberechnung im Ganzen erheblich zu hoch greift, also bei einem guten Verfahren günstiger gearbeitet werden kann.]

Den Werth der gewonnenen Producte beziffern Croß und Bevan wie folgt:

	Pfd. Strl.	Sh.	D.
22,43 Tonnen Chlorkalk zu Pfd. Strl. 7.10.—	168	4	6
9,378 „ kaustische Soda zu Pfd. Strl. 12	112	10	9
	280	15	3
oder aber:			
22,43 Tonnen Chlorkalk zu Pfd. Strl. 7.10.—	168	4	6
12,426 „ calcinirte Soda zu Pfd. Strl. 5.15.—	71	9	—
	239	13	6

[Diese Berechnung beruht auf damaligen, heute durchaus veränderten Tagespreisen und hat keinen großen Werth, außer daß sie zeigt, wie unrationell die

[1]) Obiges ist die mir gegebene Auskunft einer ersten schweizerischen Autorität im Gebiete der praktischen Elektrotechnik. Es macht bei 300 Arbeitstagen 72 Frcs. = 58 Mk. pro elektr. Pferdekraft-Stunde im Jahre aus.

Verfahren sind, welche die Soda nicht im kaustischen Zustande, sondern als calcinirte erhalten.]

Einen weiteren Anschlag über die Betriebskosten einer elektrolytischen Anlage für Soda und Chlor giebt Häußermann (Zeitschr. f. Elektrochemie 1895, S. 21), unter Zugrundelegung einer Production von täglich 5000 kg Natronhydrat und der entsprechenden Menge von Chlorkalk durch Elektrolyse von wässeriger Salzlösung; die motorische Kraft soll dabei durch Dampf erzeugt werden, bei continuirlichem Betriebe, das Jahr zu 350 Arbeitstagen gerechnet [NB. man sollte, wegen der Reparaturen und Reinigungen, eher 300 rechnen!] [1]).

1. Energiebedarf. 1 Ampère liefert bei 80 Proc. Nutzeffect in 24 Stunden 28,56 g NaOH und 25,2 g Cl, also braucht man in 24 Stunden für 1 kg NaOH 35 Ampère. In den Bädern braucht man eine Spannung von 3,5 Volt [NB. eher 4!], also für 1 kg 122,5 *V.-A.*, für 5000 kg NaOH 612,5 Kilowatt = 832 elektr. P.S. Hierbei erhält man gleichzeitig 4410 kg Cl, die praktisch ca. 12500 kg 35 proc. Chlorkalk liefern [NB. dies ist zu günstig; 11000 kg wird der Wahrheit näher kommen]. Die 832 elektrischen P.S. entsprechen 915 Maschinen-P.S.; für andere Motoren kommen noch 85 P.S. hinzu, also insgesammt 1000 P.S. Bei Maschinen modernster Construction erfordert 1 P.S.-Stunde 0,8 kg Steinkohlen, also im Ganzen in 24 Stunden 19200 kg, zu 1,2 Mk. = 230,4 Mk. [NB. Bei so hohen Kohlenpreisen wird man selten an elektrolytische Sodafabrikation denken können.] Für Heizung und Bedienung der Maschine, Schmiere, Reparaturen, Amortisation &c. kann man nach praktischen Erfahrungen bei mittleren Kohlenpreisen den gleichen Betrag wie für die Kohlen ansetzen, zusammen also 460,8 Mk.

2. Salz. Bei 10 Proc. Verlust braucht man 8000 kg Steinsalz, à 1,50 Mk. [NB. Dieser Preis ist ebenfalls viel zu hoch, um elektrolytische Sodafabrikation rentabel zu machen.] = 120 Mk. Gesättigte Soole ist allerdings billiger [und wird meist allein in Betracht gezogen werden!].

3. Eindampfen der Laugen und Schmelzen. Die Laugen enthalten pro Liter 80 g NaOH, wie sie von den Bädern kommen, abgesehen von dem NaCl, also hat man in 24 Stunden ca. 63 cbm aufzuarbeiten. Man muß zuerst auf 1,45 specif. Gew. eindampfen, wobei das auch in heißer concentrirter Lauge schwer lösliche Kochsalz ziemlich vollständig ausfällt. Hierzu wird man Vacuum-Apparate benutzen (vergl. Bd. II, S. 657), am besten solche mit continuirlicher Satzabführung (Neumann und Esser, Deutsch. Pat. Nr. 75521). Dabei kann man mit 1 kg Kohle 20 kg Wasser abdampfen, und da 50 cbm Wasser zu entfernen sind, so braucht man 2500 kg Kohlen = 30 Mk. Zum schließlichen Concentriren und Schmelzen der kaustischen Soda braucht man (nach Bd. II, S. 698) nochmals 5000 kg = 60 Mk.

4. Gebrannter Kalk für den Chlorkalk zu 60 kg pro 100 Chlorkalk = 7500 kg. Bei einem Preise von 1,50 Mk. pro 100 kg macht dies 112,50 Mk.

---

[1]) Die mit NB. bezeichneten Annahmen sind solche, welche mir allzu günstig oder das Gegentheil für praktische Verhältnisse scheinen.

5. Verpackung. Die Trommeln für 5000 kg kaustische Soda kosten pro Tonne 12 Mk., zusammen 60 Mk. Die Holzfässer für 12500 kg Chlorkalk zu 17 Mk. = 212,50 Mk.

6. Arbeitslohn. Diesen schätzt Häußermann auf Grund von im Original gegebenen Betrachtungen auf 182,50 Mk.

7. Reparaturen. Willkürlich geschätzt auf 175 Mk., einschließlich Ersatz der Anoden und Diaphragmen.

8. Amortisation. 12000 qm Gebäude angenommen zu 360000 Mk., dazu 40000 Mk. für Brunnenschacht, Schornstein, Zaun, also 400000 Mk.; dies mit 5 Proc. amortisirt macht pro Tag 57,15 Mk. Die (10 Proc.) Amortisation der Kraftanlage ist schon in den Betriebskosten einbegriffen. Die übrige Apparatur: Bäder, Verdampfapparate, Chlorkalkkammern, Werkstätten kann man auf 600000 Mk. anschlagen, also bei 10 Proc. täglich 171,42 Mk.; zusammen 228,57 Mk.

Zusammenstellung der Kosten für 5000 kg kaustische Soda und 12500 kg Chlorkalk:

1. Energiebedarf	460,80	Mk.
2. Salz	120,—	„
3. Kohlen	90,—	„
4. Kalk	112,50	„
5. Verpackung	212,50	„
6. Arbeitslöhne	182,50	„
7. Reparaturen	175,—	„
8. Amortisation	228,58	„
	1581,88	Mk.

Hierzu kommen noch Generalkosten (Gehälter, Bureaukosten, Provisionen, Versicherung, Krankenkasse, Steuern 2c.), anzuschlagen auf 25 Proc. (oder mehr) der Gestehungskosten.

[Wenn man dies ausrechnet, so kommt man im Ganzen auf 1978 oder rund 2000 Mk. Dies würde bei den Marktpreisen von 1895 noch einen recht erheblichen Gewinn lassen. Allerdings werden diese Preise, vor allem derjenige des Chlorkalks, voraussichtlich bedeutend weichen müssen, sobald die, doch nie auf die Dauer haltbaren „Conventionen“ versagen; aber dafür hat Häußermann auch bei manchen seiner Annahmen, wie zum Theil durch NB. angedeutet, viel zu hoch gegriffen, und wird man eben sicher große Anlagen nur unter viel günstigeren Bedingungen als den hier angesetzten Werthen für Energie und Salz herstellen.]

Fünfundzwanzigstes Capitel.

Specielle Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Soda und Chlor.

I. Verfahren zur Darstellung von Chlor und Alkali ohne vorherige Ausscheidung von Alkalimetall.

Als der Erste, der versuchte die Elektrolyse zur Sodafabrikation zu verwerthen, wird gewöhnlich William Cooke genannt, dessen englisches Patent (Nr. 13620) vom 3. Mai 1851 datirt. Es ist jedoch übersehen worden, daß dieses Patent „als Mittheilung" genommen worden ist, woraus man schließen muß, daß der ungenannte Erfinder jedenfalls ein Anderer, vermuthlich ein Ausländer war.

Cooke beschreibt als „Verbesserungen in der Fabrikation von Natron und dessen Carbonat" Folgendes: Ein großer Behälter, 11 Fuß auf 6 Fuß auf 3 Fuß, ist durch poröse Scheidewände in drei Abtheilungen getheilt. Die mittlere Abtheilung enthält Kupferplatten, und die beiden äußeren große Stücke Eisen (Schottische Roheisen-Masseln), alle durch reine Oberflächen verbunden. Jede Kupferplatte ist durch einen Kupferstreifen mit der nächsten Eisenmasse verbunden. Die mittlere Abtheilung wird mit reinem Wasser, die beiden äußeren, das Eisen enthaltenden, werden mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Der Behälter ist mit einem luftdicht schließenden Deckel versehen, mit Abzugsrohr für den Wasserstoff. Wenn die Temperatur über 21° gehalten wird, so ist die Zersetzung des Salzes in sieben Tagen beendigt. In der mittleren Abtheilung findet sich das Aetznatron in Lösung, und zwar 40 Pfd. pro Cubikfuß mit „ein wenig Salz"; sie wird zur Trockne eingedampft und die trockene Masse, noch heiß, eine oder zwei Stunden umgerührt, wobei sie aus der Luft mit großer Gier Kohlensäure anzieht, stark anschwillt und sich schließlich in reines Carbonat umwandelt.

Schon die letztere Beschreibung zeigt, daß der Erfinder nur allenfalls einen Laboratoriumsversuch im kleinsten Maßstabe gemacht hatte — vielleicht auch nicht einmal einen solchen. Noch mehr geht dies aus seiner Behauptung hervor, daß man mit der oben beschriebenen rohen Batterie in sieben Tagen eine Tonne = 2240 Pfd. kohlensaures Natron machen könne, und dazu 2489 Pfd. Kochsalz brauche, wozu man 1161 Pfd. Eisen brauche (das sich in den äußeren Abtheilungen in Eisenchlorid umsetzt). Diese Zahlen entsprechen nämlich fast genau den chemischen Aequivalenten, sind also nur auf dem Papier ausgerechnet.

Bald darauf (Engl. Pat. Nr. 13755, vom 25. September 1851) beschreibt Charles Watt, neben vielen anderen Dingen, die Elektrolyse von Kochsalz. Er geht schon einen Schritt weiter als Cooke, indem er die Elektricitätsquelle nicht in die Zersetzungszelle selbst, sondern nach außen, in eine Daniell'sche Batterie von sechs Zellen verlegt. Das Zersetzungsgefäß wird durch poröse

Wände in zwei oder mehr Abtheilungen zerlegt, die alle mit einer starken Salzlösung gefüllt sind und in denen sich die Elektroden befinden; bewegliche Deckel dienen zur Sammlung und Abführung der erzeugten Gase. Das eine davon ist Chlorgas; den Wasserstoff soll man als Heizquelle brauchen. Man soll bei einer Temperatur von nicht unter 49° arbeiten und erhält dabei kaustische Alkalien; wenn man ihre Carbonate darstellen will, so leitet man Kohlensäure ein. Wenn man Hypochlorite oder chlorsaure Salze machen will, so wendet man Gefäße mit Dampfmantel an, welche zwei Elektroden über einander enthalten, die untere zur Entwickelung von Chlor, die obere zum Freimachen des Alkalis. Eine warme Lösung des Chlorids, zu der man eine gewisse Menge freies Alkali oder Erdalkali gesetzt hat, wird in das Gefäß gegeben und die Verbindung mit der Batterie hergestellt. Wenn man ein Hypochlorit machen will, so hält man die Temperatur zwischen 37 und 49°; die Lösung kann man als Bleichbad brauchen. Will man chlorsaures Salz machen, so arbeitet man bei höherer Temperatur. Der sich entwickelnde Wasserstoff wird besonders aufgefangen.

Stanley nimmt nochmals, am 5. April 1853 (Nr. 811), ein Patent, das demjenigen von Cooke ganz ähnlich ist; auch hier soll das Chlor in Eisenchlorid übergehen.

Dickson (Engl. Pat. Nr. 2044 und 2265, 1862) will nach höchst confusen Patentbeschreibungen, Kochsalz, Kelp, rohes Natriumnitrat, Soda mit Salmiak vom Ammoniaksodaproceß, Leblanc-Rohsoda *rc.* in erhitzten Zellen aus Gußeisen mit Kohlen-Anoden zersetzen. Das zweite seiner Patente enthält den Zusatz, daß man die Zersetzung durch Salpetersäure, salpetrige Säure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Eisen- oder Kupferchlorid, Eisen- oder Kupferoxyd unterstützen solle; oder durch Einleiten von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff in gewisse glühende Chloride; oder durch galvanische Zersetzung von geschmolzenem Kochsalz. Dieses Sammelsurium bedarf keiner Kritik.

Fitzgerald und Molloy (Engl. Pat. Nr. 1376, 1872) patentiren wieder die Elektrolyse von Chlornatrium und Chlorkalium, alkalischen Nitraten und Sulfaten, Chlorcalcium oder Salzsäure, zur Darstellung von freiem Chlor, von Hypochloriten, von chlorsauren Salzen *rc.* Sie machen dabei eine Menge von Angaben über die anzuwendenden Bäder, Diaphragmen und Anoden.

Die in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (**6**, 1141) zu findende Angabe, daß dieses Verfahren an Seeplätzen, z. B. St. Lawrence bei Margate, in großem Maßstabe und mit Erfolg auf Meerwasser (!) angewendet werde, war natürlich ganz irrig.

Faure (Engl. Pat. Nr. 1742, vom Jahre 1872) kommt auf Cooke's Princip wieder zurück, diesmal mit dem Strome von thermoelektrischen Batterien. Er verwendet gußeiserne Anoden mit Kohlenstufen und ein poröses Diaphragma von Leinwand. In die negative Zelle kann man Eisenoxyd bringen. Die Producte sind Aetznatron und Eisenchlorid, deren Lösungen in besonderen Leitungen abfließen.

Lontin (Engl. Pat. Nr. 473, 1875) patentirt die Verwendung von Dynamomaschinen für Zersetzung von Chloralkalien, neben allen möglichen anderen Elektrolysen. (Da im Titel des Patentes nur Essigsäure und Ameisensäure er-

wähnt sind, so wäre es von vornherein für alle anderen Fälle ungültig gewesen.)

Versuche zur Elektrolyse von Kochsalz wurden 1879 von Wastschuk und Glukoff angestellt (Deutsch. Pat. Nr. 10039; Engl. Pat. Nr. 4985, 1880). Sie verwenden einen geschlossenen elliptischen Trog, mit poröser Querwand; zur Rechten ist die aus Platin oder Kohle bestehende Anode, zur Linken die eiserne Kathode; beide Abtheilungen sind mit Kochsalzlösung gefüllt. Der zur Rechten eintretende Strom macht Chlor frei, das zum Theil auf das Wasser einwirkt, so daß Salzsäure und Sauerstoff entstehen. Die Gase werden durch Wasser von der Salzsäure befreit; Chlor und Sauerstoff gehen fort, um für eine Gasbatterie zu dienen. Zur Linken entsteht Na, und daraus mit Wasser sofort NaOH und H; der Wasserstoff geht ebenfalls in die Gasbatterie. Die Kochsalzlösung wird aus einem höher liegenden Behälter beiden Abtheilungen gleichmäßig zugeführt; der dabei entstehende Druck bewirkt schnellere Entfernung der Gase und vermindert die Polarisation. Die Speisung mit Kochsalzlösung und der Abzug der Aetznatronlösung werden so regulirt, daß man mit Silbernitrat in der letzteren nur eine schwache Trübung bekommt. [Eine so vollständige Zersetzung ist in der Praxis sicher ganz unmöglich!] Aus der Aetznatronlauge soll man entweder festes Aetznatron oder durch Carbonisiren gewöhnliche Soda herstellen. Der durch die Gasbatterie erzeugte Strom soll Salzlösung in einem zweiten Troge elektrolysiren.

L. Wollheim (Deutsch. Pat. Nr. 16126, von 1881) will in den beiden durch ein Diaphragma getrennten Abtheilungen des Zersetzungsgefäßes verschiedene Flüssigkeiten anwenden; in der Kathodenzelle Aetznatron oder Aetzkali, in der Anodenzelle Chlornatrium, Carnallit u. dergl. Man führt die sich fortwährend anreichernde kaustische Lauge continuirlich am Boden des ersteren ab, und die Chloridlösung ebenso continuirlich oben im letzteren zu.

Spence und Watt (Engl. Pat. Nr. 1630, 1882) wenden in beiden Zellen, die durch ein Gyps-Diaphragma getrennt sind, Elektroden von Retortenkohle an. Sie wollen den an der Kathode abgegebenen Wasserstoff zum Betriebe einer Gasmaschine verwenden, durch die die Dynamomaschine bewegt wird, und glauben dadurch ökonomisch arbeiten zu können. Natürlich haben sie selbst nicht angenommen, daß sie auf dem erwähnten Wege den gesammten Kraftbedarf für die Dynamomaschine ersparen könnten, da sie ja sonst ein perpetuum mobile haben würden!

Geisenberger (Engl. Pat. Nr. 3104, 1883) elektrolysirt Chlorzinklösung.

Mit großer Naivität patentiren Richardson und Grey noch 1884 (Engl. Pat. Nr. 4417). ganz einfach die Elektrolyse von Chlornatrium, als ob noch Niemand vor ihnen auf diesen Gedanken gekommen sei, und ohne irgend welchen technisch-brauchbaren Apparat dafür anzugeben.

Höpfner (Deutsch. Pat. Nr. 30222; Engl. Pat. Nr. 6736, 1884) beschäftigt sich besonders mit Anwendung des durch die Polarisation entstehenden Schadens, wozu er an der Kathode depolarisirende Substanzen oder eine fortwährende Circulation der Flüssigkeiten anwendet. Als Anode verwendet man

eine durch Chlor nicht angreifbare Substanz, wie Kohle oder Braunstein, und läßt die Chloridlösung fortwährend zu- und abfließen, wodurch das erzeugte Chlor weggeführt wird; je nach der Schnelligkeit des Fließens ist die Lauge mehr oder weniger mit Chlor gesättigt. Um an der Kathode die Abscheidung von Wasserstoff zu verhüten, wird diese, welche aus irgend einem guten Leiter bestehen kann, mit einer die Polarisation verhindernden, nämlich durch den Wasserstoff reducirbaren Substanz überzogen. (Sein Verfahren war besonders zur Darstellung von chlorhaltigen Salzlaugen für Goldextraction bestimmt.)

Nach einem späteren Patente (Nr. 80735) verwendet Höpfner zur Beseitigung der Polarisation an der Kathode Kupferchloridlösung. Diese wird durch den Strom zu Kupferchlorür reducirt, das durch Kochsalz oder Salzsäure in Lösung gehalten wird; später wird es in saurer Lösung durch Einwirkung von Luft wieder zu Chlorid oxydirt und dann von Neuem in den elektrolytischen Proceß eingeführt. Dies gestattet mit einer und derselben elektrischen Pferdekraft weit mehr Chlor als sonst zu erzeugen.

Phillips (1885) bringt in einem Holztroge ein poröses Thongefäß 10 cm vom Boden an. Dieses Gefäß ist mit einem dreifach durchbohrten Deckel geschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein, mit einer Druckluftleitung communicirendes Glasrohr auf den Boden des Gefäßes; die zweite enthält ein Gas-Abführungsrohr, die dritte dient für eine Kohlen-Anode; die Kathode sollte aus platinirtem Kupfer bestehen. Der Trog und die Thonzelle sind zur Hälfte mit Salzlösung gefüllt und der Strom einer Gramme'schen Maschine wird durchgeleitet, wobei das Chlor aus der Thonzelle durch die Druckluft schnell entfernt wird. Phillips giebt zu, daß man die Salzlösung auf diesem Wege nicht vollständig in Aetzlauge überführen könne.

Trickett und Noad patentiren wiederum (Engl. Pat. Nr. 7754, 1888) die elektrolytische Zersetzung von Chlornatrium, mit Verwendung des Chlors zur Verbindung mit dem an der Anode befindlichen Metalle, das dort in Form von Oxyd angewendet und aus dem Chlorid durch Rösten regenerirt wird. Zu der klaren, kaustischen Lauge soll man Calciumcarbonat setzen, welches Kohlensäure abgiebt und zugleich Spuren von Metallen u. dergl. niederschlägt. Das ist die einzige Neuigkeit bei diesem Patente!

Greenwood (Engl. Pat. Nr. 14239, 1888) verwendet einen großen Trog, in dem sich eine Anzahl von Kohleneelektroden in ringförmiger Gruppirung befinden, die mit dem negativen Pol einer Dynamomaschine communiciren. Im Centrum befindet sich eine poröse Zelle, die ebenfalls Kohle als Anoden enthält. Das äußere Gefäß wird mit concentrirter Kochsalzlösung, das innere mit Wasser gespeist; im äußeren erhält man eine Aetzlauge, im inneren eine Lösung von Chlor und Wasser.

Weitere englische Patente desselben Erfinders (Nr. 18990, 1890 und Nr. 2134, 1891) beschreiben folgenden Apparat. Das Bad besteht aus Eisen oder aus Kohle mit einer äußeren Bekleidung von elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer; dies ist die Kathode. Als Anode dient ein mit Kohle bekleideter Metallcylinder. In passender Entfernung zwischen beiden befindet sich ein Diaphragma, bestehend aus einer Anzahl von V-förmigen Porzellan- oder Glaströgen, die

in einander gesteckt sind; die Zwischenräume sind mit Asbest oder Specksteinmehl ausgefüllt. Dieses Diaphragma soll weniger elektrischen Widerstand als die sonst üblichen geben, und soll die Diffusion von Chlor aus dem Anodenraum in das Aetznatron im Kathodenraum verhüten. Eine Zahl solcher Bäder ist hinter einander geschaltet; die Salzlösung fließt aus einem höheren Behälter durch sie alle hindurch, dann in besondere Gefäße, aus denen sie in den Behälter zurückkehrt und so fort, bis sie genügend zersetzt ist. Die Bäder sind mit Porcellandeckeln versehen, durch die das Chlorgasrohr hindurchgeht. Bei einer anderen Anordnung hat das Bad längliche Form, und wird durch parallele Platten, welche die Pole vorstellen, und Diaphragmen in Anoden- und Kathodenkammern getheilt; hier sind die Kathoden nicht mit Kohle überzogen. — Die bei der Elektrolyse erhaltene Lauge enthält neben dem Aetznatron noch viel unzersetztes Salz, von dem sie durch Eindampfen und Aussoggen befreit wird.

Fig. 192.

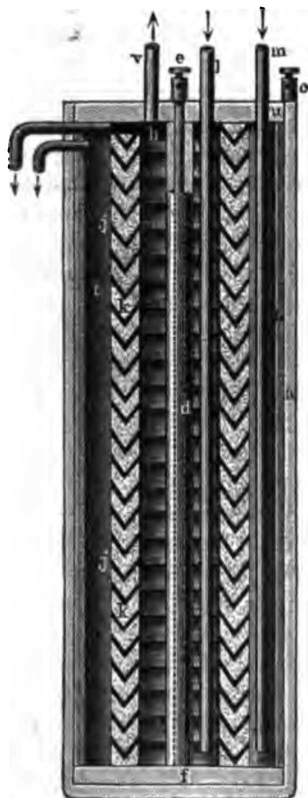


Fig. 193.



Das Verfahren von Greenwood ist für Deutschland von dem Caustic Soda and Chlorine Syndicate Limited patentirt worden (Nr. 62912); wir geben hieraus noch folgende Einzelheiten. In Fig. 192 u. 193 ist ein Längs- und Querschnitt eines Zersetzungsgefäßes gezeigt, wie sie treppenförmig über einander stehen (eine perspectivische Ansicht des Apparates findet sich in „Industries“ **12**, 210 und der Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 217). *a* ist die Außenwand des Kathodenraumes, *b* dessen Verkleidung mit Kohle (die bei Eisen fortfallen kann), *c* die negative Polklemme; *d* der Anodencylinder von Metallkohle mit der positiven Polklemme *e*. Die Metallkohle wird hergestellt, indem man die mit einander zu vereinigenden Flächen zweier Kohlenplatten elektrolytisch verkupfert, dann verzinnt, die Platten in eine Gußform so aufstellt, daß die zu vereinigenden Flächen einander zugekehrt sind, aber noch einen freien Raum dazwischen lassen, den man mit Letternmetall vergießt. Man macht die Kohle unporös, indem man sie mit Bleisuperoxyd einreibt und glättet. Die Anode *d* ist von der Kathode *a* durch eine Schieferplatte *f* isolirt. Zwischen *d* und *a* ist das Dia-

phragma *g* angebracht, gebildet aus den V-förmigen Porcellantrögen *j* mit den Asbest- oder Specksteinlagen *k*. Dadurch entsteht ein Anoden-(Chlor-)raum *h* und ein Kathoden-(Natron-)raum *i*, die von unten her durch die Rohre *l* und *m* mit Kochsalzlösung gefüllt werden. *n* ist ein Porcellandeckel, *v* das Auslaßrohr für Chlorgas.

Im Großen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 217) scheint die oben erwähnte Anordnung viereckiger Gefäße angewendet worden zu sein, welche durch die beschriebenen Diaphragmen in 10 Anoden- und 10 Kathodenabtheilungen getheilt sind; die Kathoden sind Gußeisenplatten. Die Anoden und Kathoden jedes Bades sind parallel, und fünf solche Bädergruppen terrassenförmig hinter einander geschaltet. Bei einer Stromdichte von 100 bis 110 Ampère auf 1 qm werden 4,4 Volt an elektromotorischer Kraft verbraucht. Die Salzlösung fließt vom obersten der Gefäße bis zum untersten, wird durch eine Ebonitpumpe wieder aufgepumpt und dies wird wiederholt, bis das Maximum der nutzbringenden Elektrolyse erreicht ist, was nach Greenwood eintritt, wenn die Lauge auf 2,21 Proc. NaOH 10,76 Proc. unzersetztes NaCl enthält. Der Sachverständige Preece berechnet hierbei, bei einem Preise von $^1/_4$ d. für die Kilowattstunde, die Kosten der Zersetzung auf 68 Mk. pro Tonne Salz, unter Voraussetzung billiger Kohle und von Triplex-Expansionsmaschinen (vgl. S. 568 ff.).

Rahnsen (Deutsch. Pat. Nr. 53395, Engl. Pat. Nr. 11699, 1890) will, um die Reaction des Chlors auf das Wasser der Lösung zu verhüten, die Elektrolyse bei 0 bis 7° vornehmen. Man muß unlösliche Elektroden anwenden, als Anode Kohle. Die Spannung betrage 20 bis 30 Proc. über der theoretischen, die Stromdichte an der Anode nicht unter 0,25 Ampère auf das Quadratdecimeter.

Richardson und Holland (Engl. Pat. Nr. 2296, 1890) wollen die Bewegung der Flüssigkeit und die Polarisation der Kathode durch den sich dort entwickelnden Wasserstoff dadurch verhüten, daß sie die Kathode mit Kupferoxyd überziehen, welches sich dabei zu Kupfer reducirt, das man leicht wieder oxydiren kann. Für die Fabrikation von kaustischen Alkalien legt man die Elektroden horizontal, die Kathode unten, die Anode oben. Das schwere Aetznatron bleibt am Boden; das Chlor entweicht oben. Will man Hypochlorit machen, so legt man die Elektroden umgekehrt; dann trifft das Chlor beim Aufsteigen das Aetznatron und verbindet sich damit. Für kleinere Verhältnisse kann man auch senkrecht stehende Elektroden mit porösen Diaphragmen, und eine Zink-Anode statt der Kohle anwenden; das Ganze wird dann als galvanische Batterie wirken und kann als solche ausgenutzt werden.

In einem späteren Patente (Nr. 19704, 1891) will Richardson die Depolarisation dadurch ausführen, daß er die Kathode aus einem sich fortbewegenden breiten Bande construirt, bei dessen Eintritt in den Elektrolyten das Kupferoxyd aufgebracht, und beim Heraustritt nach Reduction zu Kupfer wieder entfernt wird. Statt die Kathode selbst beweglich zu machen, kann man den Depolarisator an ihr vorbeibewegen.

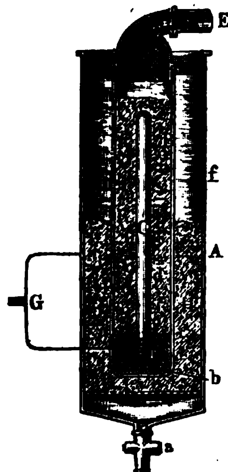
Ein weiteres Patent von Richardson und Holland (Engl. Pat. Nr. 2297, 1890) will die theuren und gebrechlichen porösen Diaphragmen, welche großen elektrischen Widerstand bieten, durch nichtporöse Scheidewände ersetzen,

welche die bei der Elektrolyse entstehenden Körper auffangen und sämmtlich nach der Oberfläche führen, indem der Wasserstoff das Aetznatron mitnimmt. Bei einer ihrer Constructionen ist z. B. jede Elektrode mit einer Art Trichter bedeckt; von der Spitze des einen wird immer Chlor, von der des anderen Wasserstoff und Aetznatron abgezogen.

Ein weiteres Patent von Holland (Nr. 5525, 1893) enthält nichts wesentlich Neues.

Die Verfahren von Holland und Richardson wurden in der Papierfabrik zu Snodland in Kent im Großen ausgeführt und darüber bei Gelegenheit der Gründung einer Actiengesellschaft in deren Prospect von Fachmännern Berichte abgestattet, die theilweise mehr als sonderbar sind. Ein Herr Leith hebt als einen der Vortheile des Verfahrens hervor, daß ja die meisten Fabrikanten überschüssige Dampfkraft hätten, womit sie eine Dynamomaschine so zu sagen kostenlos treiben könnten! Aus dem Berichte eines der (allerdings ernsthafter zu nehmenden) Elektriker geht hervor, daß man Anfangs mit eisernen Kathoden die hohe Spannung von 6 *V* brauchte, die jeden Sachverständigen hätte von diesem Verfahren abschrecken müssen; neun Monate später war man mit den Patent-Kupferoxyd-Kathoden allerdings auf 3,8 *V* herabgekommen, was aber jedes vernünftige Verfahren auch mit Eisenkathoden annähernd erreicht! Die Anoden aus Retortengraphit werden von den Experten als besonderer Vorzug gepriesen, als ob diese dem Verfahren eigenthümlich wären! Die aufgestellten Kostenberechnungen geben unsinnig hohen Gewinn an. 1894 war eine Fabrik zu St. Helens in Errichtung begriffen, die wöchentlich 50 bis 60 Tonnen Salz zersetzen sollte.

Fig. 194.



Cutten (Deutsch. Pat. Nr. 69461) will die Wiedervereinigung von Chlor und Natron einfach dadurch hindern, daß er das Chlor oben durch eine Pumpe absaugt, während die Aetzlauge durch ihre eigene Schwere auf den Boden sinken soll [?]. Salzlösung wird unter der Anode fortwährend eingeleitet und oben abgeleitet. Sein Apparat ist in Fig. 194 gezeigt. Der eiserne Behälter *A* bildet die Kathode mit der Leitung von *G* her. Die Anode *C* wird von einem Klotz *F* von Retortenkohle aufgenommen, der von isolirendem Material *b* umgeben ist und sich am Boden des Thon-Diaphragmas *B* befindet. Das Diaphragma ist nur in seinem mittleren Theile *d* porös, darüber und darunter (bei *c* und *e*) glasirt und nicht porös. Zwischen *B* und dem Boden von *A* ist Raum für die Ansammlung von Aetznatronlauge gelassen, welche das Diaphragma nicht berührt. Der obere Theil der Innenseite von *A* ist mit Firniß oder anderem Isolirstoff *f* überzogen; dadurch soll die Bildung von Aetznatron auf die Kathodenfläche unter *f* beschränkt und die Salzlösung oben möglichst frei von Aetznatron gehalten werden. Der Hahn *a* dient zum Abziehen der Natronlauge aus *C*, der Deckel *D* mit Rohr *E* zur Verbindung mit der Chlorpumpe.

Le Sueur (Engl. Pat. Nr. 5983, 1891) beschreibt folgenden Apparat. Ein großer Behälter ist zur Hälfte mit der zu elektrolysirenden Lösung gefüllt. Eine, zwei oder mehr cylindrische Glocken sind darin, mit dem Boden nach oben, etwas schief angebracht, so daß eine Kante etwas höher kommt. Der obere Theil der Glocken enthält eine große positive Elektrode aus Gaskohle, die man leicht darin heben oder senken kann. Die Mündung der Glocke ist mit einem Diaphragma aus Pergamentpapier u. dergl. bedeckt, und unmittelbar darunter befindet sich die negative Elektrode aus Drahtnetz. Das Aetznatron bildet sich also in dem großen Behälter; der Wasserstoff entweicht mit Leichtigkeit von der Unterseite der Glocken, in Folge von deren Neigung, und Chlor wird aus ihrem Obertheile gewonnen. Die Patentbeschreibung enthält ausführliche Beschreibungen und Zeichnungen für die Verschlüsse, die elektrischen Verbindungen, welche jede Glocke unabhängig von der anderen zu behandeln gestatten, die Anbringung der Diaphragmen, die Wegführung der Gase u. s. w.

Nach einem weiteren englischen Patente (Nr. 15050, 1891) will Le Sueur den Uebelstand der Diffusion oder des Leckens aus dem Anoden- in den Kathodenraum dadurch verringern, daß er die Lösung im Anodenraum durchweg in derselben chemischen Beschaffenheit erhält, zu welchem Zwecke er ihr Salzsäure zusetzt, um das herüber diffundirende Aetznatron zu neutralisiren.

Das Verfahren von Le Sueur wird von Croß und Bevan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 963) folgendermaßen beschrieben. Der Apparat besteht aus einem eisernen Behälter mit geneigtem Boden, auf dem die Kathode aufruht. Diese besteht aus einem mit mehreren Stücken Eisendrahtnetz gefüllten Eisenringe, in dessen Oberseite einige kleine Löcher zum Entweichen des Wasserstoffs gebohrt sind; auch die Neigung des Bodens dient zu diesem Zwecke. Das Diaphragma ruht auf der Kathode; es besteht aus einem Bogen gewöhnlichen Pergamentpapiers und einem doppelten Bogen Asbestpapier, mit coagulirtem Blutalbumin zusammengekittet. Nachdem das Diaphragma eingebracht ist, wird das innere Thongefäß darauf gesetzt und bewirkt durch sein Gewicht eine wasserdichte Verbindung; vorher war schon die Anode hineingebracht worden. Diese besteht aus Stücken von Retortenkohle, in einer Bleimasse eingelagert, wodurch elektrischer Contact erreicht wird. Durch Porcellanverschlüsse wird es erreicht, daß man jeden Elektrolysator (von denen ein Trog sechs bis zwölf enthält) von den anderen zur Ausschaltung isoliren kann.

Wenn der Apparat in Ordnung ist, läßt man gesättigte Salzlösung in das äußere Gefäß laufen, bis sie eben über die Oberkante [des inneren?] reicht. Die Anodenabtheilung wird mit ebensolcher Lösung bis etwa $^1/_2$ Zoll über dem Niveau derjenigen in der Kathodenabtheilung gefüllt; dies geschieht, damit keine Lösung von außen nach innen gelangt, was schlimmer als das Gegentheil ist. Die Diaphragmen werden alle 48 Stunden erneuert, und zu diesem Zwecke werden alle inneren Gefäße in dem Troge gleichzeitig emporgehoben. [Diese häufige Erneuerung der Diaphragmen muß als ein schwerer Nachtheil des Le Sueur'schen Verfahrens bezeichnet werden!] So wie die Anodenkohle sich abnutzt, wird sie mittelst einer Schraube den Kathoden wieder möglichst genähert. Nach sechs

bis acht Wochen muß eine Anode ganz erneuert werden; man nimmt dazu die Zellen aus einander und schmilzt das Blei heraus.

Wenn die Elektrolyse lange genug gedauert hat, um eine Lösung von 10 Proc. NaOH herzustellen, wird sie abgelassen und das Natron als Bicarbonat ausgefällt. [Auch dieser Theil des Processes kann durchaus nicht als ökonomisch richtig gebilligt werden!]

Croß und Bevan discutiren auch die Kosten des Verfahrens. Wir geben dies an einer anderen Stelle (S. 568) wieder und erwähnen hier nur, daß nach ihrer Angabe das Verfahren damals (Nov. 1892) zu Rumford Falls in Nordamerika im Maßstabe von drei Tonnen Chlorkalk täglich in Ausführung war, sowie, daß eine kleine Versuchsanlage damals in London functionirte. — Ein äußerst schwacher Punkt bei diesem Verfahren ist die sehr geringe Dauer der Diaphragmen; auch die Umwandlung in Bicarbonat ist sehr irrationell. Später (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 453) führt Croß an, daß das Le Sueur-Verfahren seit zwei Jahren regelmäßig im Betriebe sei, 85 Proc. Nutzeffect gebe und die Schwierigkeiten mit den Anoden und Diaphragmen bis auf ein geringes Maß reducirt seien.

Einen sinnreich construirten Apparat beschreibt Kiedmann (Deutsch. Pat. Nr. 60 755). Die Anoden bestehen aus Retortenkohle, von der eine größere Anzahl von gleich langen Stücken b^3 (Fig. 195 a. f. S.) in einer Bleiplatte gefaßt sind, welche in eine Glocke *B* aus gebranntem Thon eingehängt ist, die mittelst entsprechender Oeffnungen in ihrer Oberseite über drei in der Bleiplatte e^3 befestigte, hier aus Bleirohrstutzen bestehende Bolzen *c*, *d* und *e* geschoben ist; auswechselbare Stücke *g* sind zwischen der Oberseite der Glocke und an den Bolzen befestigte Erweiterungen *f* eingeschoben. Nach Abnutzung der Elektrode ersetzt man die Stücke *g* durch andere, wodurch die Elektrode tiefer in die Glocke eingesenkt wird. Der Stutzen *c* dient zugleich zur Ableitung des Chlors mittelst des Bleirohres *h*. In den Stutzen *d* ist der zur positiven Polklemme führende Leiter *j* mit Blei u. dergl. eingegossen. Der Stutzen *e* dient zur Aufnahme des einen Schenkels eines Hebers. Die Stutzen sind in den Oeffnungen der Glocke mit asphaltirtem Asbest u. dergl. eingedichtet. Die Kathode t_1 besteht aus mehreren Metallgeflecht-Lagen, gefaßt in dem Metallringe s_1, der durch den Leiter *u* mit der negativen Polklemme in Verbindung steht. Die Kathode t_1 befindet sich in geneigter Lage, an einer Seite auf dem Boden des Troges, an der anderen auf dem Blocke *x* ruhend. Auf den Ring s_1 wird ein Diaphragma r_2 aus Asbest oder Pergamentpapier gelegt und dann die Glocke *B* aufgesetzt. Der Glockenrand paßt möglichst dicht auf s_1; auch wirken die Wasserstoffbläschen mit verdichtend, indem sie das Diaphragma gegen den Glockenrand pressen. Das Diaphragma liegt in einigem Abstande von der Anode, wodurch es vom Chlor weniger angegriffen wird. — Die Glocke wird mittelst des Hebers mit so viel Salzlösung gefüllt, daß die Flüssigkeit darin höher als im Troge *A* steht; dieser Ueberdruck verhindert das Diaphragma, sich unter dem Drucke der Wasserstoffbläschen in die Glocke hineinzustülpen; auch dient er zur selbstthätigen Unterbrechung des Stromes. Der Glasschenkel *l* eines Hebers geht durch den Stutzen *e* bis etwas unterhalb der Anode, während der äußere

Bleischenkel *m* in das Gefäß *n* taucht, das mit Salzlösung bis zur Höhe des Flüssigkeitsstandes in der Glocke gefüllt ist. In *n* taucht das Gewicht a_1, aufgehängt an dem Hebel *r*, der mittelst Drehzapfens *s* in einem Träger *t* gelagert, den Anker eines Hufeisenmagneten *p* bildet, mit dessen metallenem Träger *o* der Leiter *j* verbunden ist. Einer der Schenkel des Magneten *p* enthält eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung *q*, in welche ein am Ankertheil des Hebels *r* be-

Fig. 195.

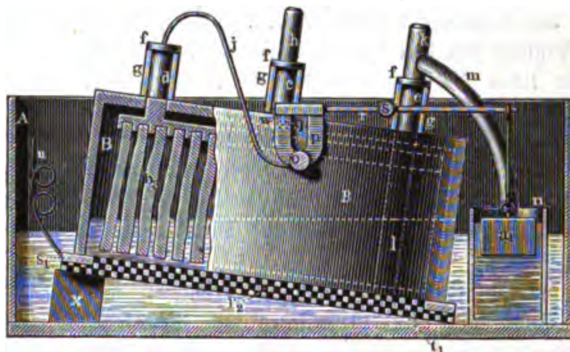
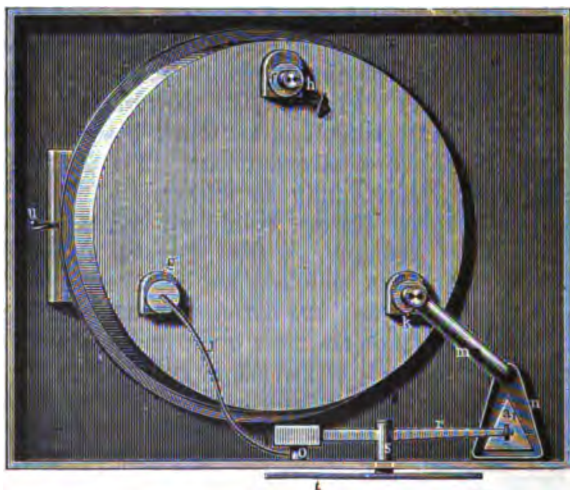


Fig. 196.



festigter Stift *w* taucht; der Hebel *r* ist leitend mit der betreffenden Polklemme durch den Zapfen *s* verbunden. So lange der Flüssigkeitsstand in *n* nicht wesentlich verändert wird, bleibt das Gewicht ohne Wirkung und der Stromkreis geschlossen; sinkt aber die Flüssigkeit in der Glocke, z. B. durch Lockerung der Diaphragmendichtung oder Zerreißen des Diaphragmas, so tritt der Heber in Wirkung, saugt Flüssigkeit aus *n* in die Glocke, und das Gewicht zieht nun um so stärker am Hebel *r*, je mehr es entblößt wird; schließlich reißt es den Anker ab, und

hebt den Stift w aus dem Quecksilber, wodurch der Stromkreis unterbrochen wird. Um die Ansammlung von Chlorgas im Heber lm zu verhüten, ist dieser am Treffpunkt beider Schenkel nach oben zu einem bleiernen Stutzen k verlängert, der an eine Gasableitungsröhre angeschlossen ist.

Kellner (Engl. Pat. Nr. 5547, 1891) beschreibt einen einer Filterpresse ähnlichen Apparat, nämlich eine Anzahl von Rahmen mit dazwischen liegenden porösen Diaphragmen. Die auf einander folgenden Rahmen bilden abwechselnd Anoden- und Kathodenzellen, mit Abflüssen nach entgegengesetzten Seiten. Sie werden alle durch einen gemeinsamen Canal im Boden gespeist, bis zu dem die Diaphragmen nicht reichen. Die Elektroden sind Kohlenstäbe, die in der Art montirt und elektrisch verbunden sind, daß man sie einzeln entfernen kann, ohne die Arbeit unterbrechen zu müssen. Durch den einen der Seitencanäle wird immer Natronlauge, durch den anderen Chlor und chlorirte Lauge entfernt.

Einen ähnlichen filterpressenartigen Apparat beschreibt Guthrie (Engl. Pat. Nr. 24276, 1893).

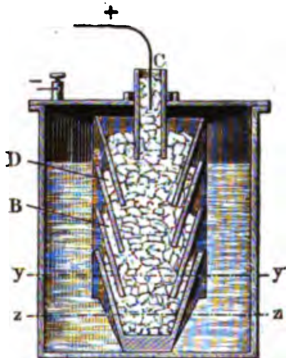
Kellner (Engl. Pat. Nr. 9346, 1892) beschreibt ferner einen eisernen Kathodentrog, an dessen einer Seite Scheidewände angegossen sind, die nicht ganz bis an die andere Seite reichen. In den Zwischenräumen befinden sich Rahmen aus Glas oder Steinzeug u. dergl., welche die Anoden und Diaphragmen enthalten. Der ganze Raum zwischen den Diaphragmen ist mit gepulverter Kohle gefüllt, in welche Kohlenstäbe oder -Platten als Anoden eingesetzt sind. Die Diaphragmen bestehen aus Schiefer oder Glas mit Durchbohrungen, so angeordnet, daß die Löcher in dem einen Diaphragma auf die festen Stellen in dem nächsten treffen.

Blackman (Deutsch. Pat. Nr. 69087) will den Unterschied in der Dichte zwischen dem Elektrolyten und dem Product der Elektrolyse zur Trennung beider benutzen. Die Elektrolyse erfolgt in einem schnell rotirenden Gefäße, in dessen Mitteltheil ein Auslaß für das Chlor und ein anderer für den Wasserstoff angebracht ist. Das Aetznatron trennt sich an der Kathode von der Salzlösung [?], bildet eine ringförmige Schicht an der Außenseite und tropft durch eine kleine Oeffnung in einen Trog. Die eisernen Gefäße dienen als Kathode, die Anoden bestehen aus Kohle.

Craney (Engl. Pat. Nr. 16822, 1892; 9295 u. 9297, 1893; Deutsch. Pat. Nr. 71674) verwendet einen hölzernen Trog mit dicht schließendem Deckel, dessen ganzer Boden mit einer unzerstörbaren, porösen Substanz, wie gemahlener Schiefer oder Glas, bedeckt ist. Scheidewände, die als Kathoden dienen, theilen den Trog in Abtheilungen in der Art, daß die Flüssigkeit immer über die eine hinweg und unter der nächsten durchfließen muß. Die Anoden bestehen aus Kohle und sind in nicht porösen Steinzeugglocken eingeschlossen, die unten offen sind und in die poröse Substanz hineinragen, indem sie auf dem Boden des Troges mit ihren ausgezackten Kanten aufruhen. Auch kann man Anoden anwenden, bestehend aus offenen Röhren von Porcellan, Steinzeug oder Glas, unten geschlossen durch ein poröses Diaphragma, gefüllt mit comprimirter, gepulverter Kohle. Der Elektrolyt circulirt durch das poröse Material auf dem Boden des Troges.

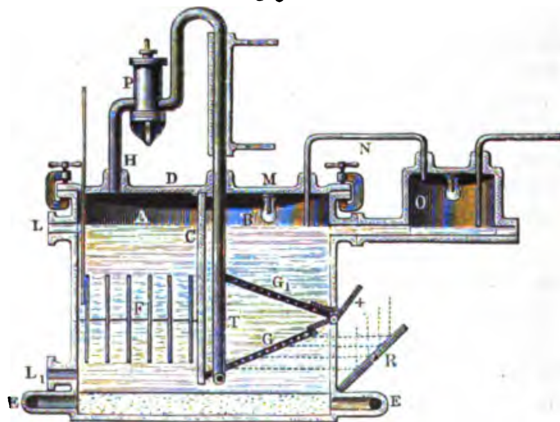
Craney beschreibt als beste Form seines Apparates die Fig. 197 gezeigte. Die Anodenzelle *B* besteht aus kegelförmigen Theilen, mit äußeren Rippen, so daß beim Ineinandersetzen Vorsprünge *a* entstehen. Der Obertheil *C* ragt über die Lösung heraus. Man kann auch die Zelle *B* aus einem einzigen Rohre mit schief nach außen und oben gebohrten Oeffnungen herstellen. Craney's englische Patente Nr. 11 105, 11 106, 11 107, 11 108, 17 127 von 1893 beschreiben wieder andere Formen von elektrolytischen Zellen. Immer wieder andere Formen enthalten die deutschen Patente Nr. 73 637, 75 917, 77 349, 78 539, 79 658 und die englischen Patente Nr. 6426, 9761 und 9949 von 1894.

Fig. 197.



Roubertie, Lapeyre und Grenier (Deutsch. Pat. Nr. 67 754) stellen neben Aetzkali Salzsäure auf folgendem Wege dar. Ein mit Glas ausgekleideter Bottich ist durch eine Scheidewand *C* (Fig. 198) in zwei Zellen *A* und *B* getheilt, welche bis zur Unterkante von *C* mit gepulvertem Kochsalz gefüllt sind; zwei Röhren *E* führen bei den Zellen unten gesättigte Kochsalzlösung zu. *A* enthält die negativen Elektroden *F*, bestehend aus senkrechten, rechteckigen, mit einander verbundenen Platten. *B* enthält die schräg gestellten, positiven Elektroden *G G'*, bestehend aus versilbertem Metall, Blei, versilbertem Glas oder Kohle. *A* ist oben luftdicht verschlossen; der Wasserstoff wird aus *H* mittelst der Pumpe *P* ausgepumpt und in die positive Zelle *B* gepumpt, wo das Druckrohr *T* in ein gelochtes Querrohr übergeht, aus dem die Wasserstoffblasen aufsteigen, den schrägen Elektroden *G G'* folgen und sich mit dem hier frei werdenden Chlor zu Salzsäure verbinden, die seitlich durch *K* abfließt. Am negativen Pol wird das gebildete Natron durch den Wasserstoff hochgerissen und fließt seitlich durch *L* ab; die Zelle *A* kann durch *L'* ganz entleert werden. Man kann auch Kochsalzlösung oben ein- und die Natronlaugen unten ausfließen lassen. Das Patent enthält noch die Beschreibung anderer Formen des Apparates für denselben Zweck.

Fig. 198.



Andreoli (Deutsch. Pat. Nr. 75 033) beschreibt einen Apparat, bestehend aus einer Wanne von geringer Tiefe, mit Querkammern an den beiden Enden

und parallelen Reihen von Anoden- und Kathodenzellen in der Mitte, die in zwei über einander liegende Räume getheilt sind, und zwar so, daß immer der linke obere Raum mit dem rechten unteren elektrisch gleichwerthig ist und umgekehrt. Die Flüssigkeit circulirt in systematischer Weise mit Hülfe einer Pumpe; Chlor und Wasserstoff werden im Maße ihres Freiwerdens abgesaugt. Die Natronlösung wird nur im Bedarfsfalle mit Salz angereichert, die gechlorte Flüssigkeit dagegen durch beständige Zufuhr von Salz bei unveränderter Dichte erhalten. Die Arbeit vollzieht sich continuirlich im Kreislauf, und die Ausbeute an Chlor und Natron ist angeblich fast quantitativ.

Faure's Apparat (Deutsch. Pat. Nr. 70727) besteht aus porösen Ziegelsteinmauern mit nicht porösen Aufsätzen. Parallel zu diesen Mauern stehen die gleichfalls aus porösen Ziegeln gefertigten Diaphragmen. Je zwei Elemente sind durch eine Scheidewand aus Lehm, Kohle, Bitumen und Geröll getrennt, die durch starke Erhitzung in einem Ofen zu einer nicht porösen leitenden Elektrode umgewandelt ist. Die Elemente stehen auf einem wasserdichten, nicht leitenden Grundgemäuer aus mit bituminösem Lehm verschmierten Fliesen. Auf beiden Seiten der Elektroden ist Koks aufgeschüttet, der sie vor der zerstörenden Wirkung des Chlors und Aetznatrons schützt, wobei er selbst allmälig angegriffen wird. Auch kann man die Kathoden durch angekittete Gußeisenplatten schützen. Um beim Betriebe an der Anode nicht zu viel unterchlorige Säure neben Chlor zu erhalten, führt man zuerst Natriumsulfatlösung oder Schwefelsäure ein und setzt dieser Lösung während der Elektrolyse allmälig Alkalichlorid zu. Die Schwefelsäure concentrirt sich in den mit Koks gefüllten Anodenkammern, bildet mit dem Chlornatrium Salzsäure und diese macht aus dem Hypochlorit alles Chlor frei. Die Salzlösung wird vor dem Eintritt auf 20 bis 30° erwärmt und erhitzt sich durch die Elektrolyse im Bade selbst auf 60°, was die Entwickelung des Chlors befördert und die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit erhöht. Die Gase bestehen aus Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure (vom Koks). Man läßt sie durch glühenden Koks streichen, um die CO_2 in CO umzuwandeln, welche bei der Verwendung des Chlors zu Chlorkalk keinen Schaden stiftet.

Der Apparat der Union Chemical Company in New York (Engl. Pat. Nr. 23436, 1893) enthält, wie gewöhnlich, einen als Kathode dienenden Eisentrog. Die Anoden bestehen aus Retortenkohle, mit oben in ihren Enden eingebohrten Löchern, durch die mit Paraffin überzogene oder durch Glasröhren geschützte Kohlenstifte gehen, welche zur elektrischen Verbindung dienen. Die Anoden stehen senkrecht auf einer isolirten Basis, die am Boden des Troges auf Drahtnetz ruht; bedeckt sind sie mit einer Steinzeugglocke zum Auffammeln des Chlors, das man durch einen Exhaustor absaugen kann.

Blackmore (Engl. Pat. Nr. 23913, 1893) bringt drei Tröge an, zwei (anfänglich) Wasser enthaltend, und der dritte, dazwischen liegende, tiefer aufgestellte und eine geringere Flüssigkeitstiefe enthaltend, mit Salzlösung beschickt; dieser ist von den Wassertrögen, welche die Elektroden enthalten, durch poröse oder „dialytische" Diaphragmen getrennt, so daß der Elektrolyt nicht in die höher liegenden Wassertröge gelangen kann, die später auch eine schwache Lösung des Elektrolyten enthalten.

Hargreaves und Bird (Deutsch. Pat. Nr. 76047; Engl. Pat. Nr. 18871, 1892; Nr. 5197 u. 18173, 1893) wenden Zellen mit horizontalem porösem Diaphragma (beschrieben in dem speciell darüber handelnden 30. Capitel) an, die auf der Kathodenseite nur so viel Flüssigkeit enthalten, als durch das Diaphragma dringt oder als Dampf oder Sprühregen zum Abwaschen des Kations eingeführt wird. Die Anoden bestehen aus Kohle. Die Kochsalzlösung wird dem über dem Kathodenraume liegenden, aus Steinzeug construirten Anodenraume an einer Seite zugeführt, an der anderen abgeführt; das Chlor wird oben weggeführt. Dabei fließt die Lösung über das Diaphragma hinweg und giebt an der Unterseite desselben Aetznatron ab. Der untere (Kathoden-)raum besteht aus einem gußeisernen Troge, mit Dampfleitung und Ablaßrohr für die hier gebildete Lauge. Der hier zugeführte Dampf spült das Aetznatron fortwährend von dem Diaphragma ab, und die dabei entstehende Erhitzung befördert den Proceß. Statt Dampf kann man auch einen Sprühregen von Wasser anwenden; auch feuchte Luft oder feuchte Kohlensäure, z. B. von einer Heißluftmaschine; in diesem Falle erhält man natürlich Carbonat oder Bicarbonat. Um Polarisation zu verhüten, kann man die Kathode mit Metalloxyden oder mit einer katalytischen Substanz, wie Platin, in Verbindung mit Sauerstoff oder einer Sauerstoff abgebenden Substanz, bedecken. Eine billigere Construction des Apparates beschreibt ihr neues Patent Nr. 83527.

Jorgensen's Apparat (Engl. Pat. Nr. 5721, 1894) ist U-förmig, mit einem porösen Diaphragma in der unteren Biegung, und Elektroden, die sich in den Schenkeln bis unten hin ausdehnen.

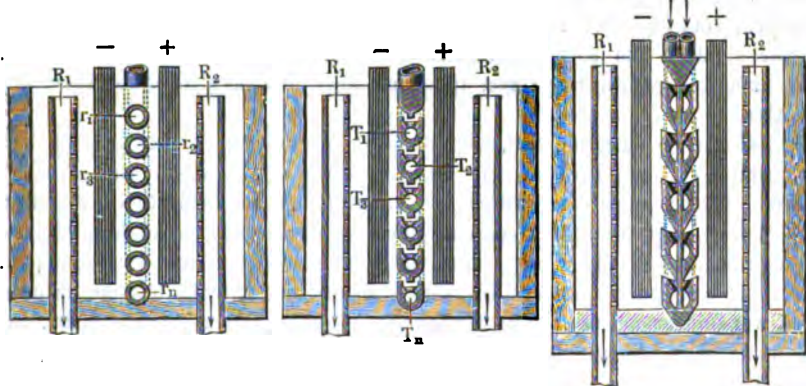
Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (Deutsch. Pat. Nr. 73651) führen den Elektrolyten zwischen den Elektroden zu, und zwar so, daß er sich in einer Ebene, welche mindestens so groß ist wie die Elektrodenfläche, nach rechts und links in zwei Ströme vertheilt und an den äußeren Seiten der Elektroden abgeleitet wird. Die Flüssigkeit kann durch ein Rohrsystem in der Art zugeführt werden, daß die Theilung in zwei Ströme erst beim Austritt in den Raum zwischen den Elektroden erfolgt, oder gleich von vorn herein in zwei Rohrsystemen für jede Elektrode besonders; letzteres am besten dann, wenn man die abgeleitete Flüssigkeit ohne Abscheidung der Trennungsproducte nochmals in die Elektrodenkammer einführen will. In beiden Fällen entstehen zwei getrennte Flüssigkeitsströme, die sich von einander weg auf die Elektroden zu bewegen. Bei Fig. 199 fließt z. B. die Flüssigkeit aus einem höheren Behälter, also unter Druck, durch die zwischen den Elektroden senkrecht über einander angeordneten Röhrchen $r_2, r_2, \ldots r_n$, die auf ihrer ganzen Länge oben mit nach rechts und links gerichteten Oeffnungen versehen sind, in die Zelle ein, und dann durch die an den äußeren Seiten der Elektroden angeordneten Rohre R_1 und R_2 ab, die der Länge nach mit vielen kleinen Löchern versehen sind. Von da gelangt sie in zwei Behälter, wird daraus in höher stehende Reservoire geschafft und wieder auf die ursprüngliche Concentration gebracht. Fig. 200 zeigt eine ähnliche Einrichtung mit ausgehöhlten Trögen, die der Länge nach mit kleinen Löchern versehen sind; Fig. 201 die Einrichtung, bei der gleich von vorn herein zwei verschiedene Rohrsysteme vorhanden sind. Die Röhrchen werden stets möglichst

dicht über einander angeordnet, und können die Zwischenräume durch osmotische Schichten ausgefüllt werden. Am besten läßt man den Elektrolyten durch stufenweise über einander angeordnete Zersetzungskammern fließen.

Die Société Outhenin Chalandre, Fils et Cie. (Deutsch. Pat. Nr. 73964) patentirt einen Apparat, bei dem die eisernen Kathoden wagerecht in die Scheidewand gegen die Anodenkammer hineinragen. Die Kathodenkammer wird mit Wasser gespeist, um zu vermeiden, daß die Aetzlauge mit überschüssigem Kochsalz gemischt bleibe. Die Patentbeschreibung giebt ganz ins Einzelne gehende Vorschriften über die Construction des Apparates.

Hurter, Auer und Muspratt (Engl. Pat. Nr. 19791, 1893) bringen die Anode in einer Glocke an, unter deren unterem Rande in einer gewissen Entfernung Platten aus nicht leitendem Material befestigt sind, welche allseitig über diesen Rand hervorragen und den am Boden des äußeren Kathodengefäßes sich entwickelnden Wasserstoff verhindern, in die Anodenkammer einzudringen. [Nach der Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, S. 301, hat Jabloschkoff

Fig. 199. Fig. 200. Fig. 201.



schon zehn Jahre früher ein Gefäß von genau derselben Construction zur Zersetzung geschmolzener Salze vorgeschlagen.]

Drake (Engl. Pat. Nr. 11644, 1894) umgiebt einen in einem Eisengefäße stehenden porösen Tiegel mit amalgamirtem Kupferdrahtnetz, welches als Kathode dient. Die Salzlösung kommt in den Tiegel, und Wasser in den äußeren Raum.

Carmichael (Engl. Pat. Nr. 8061, 1894) beschreibt eine Menge von Bedingungen für Elektrolyse, die er in nicht weniger als 30 Patentansprüchen formulirt.

Roberts (Engl. Pat. Nr. 20111, 1892 und 13358, 1894) arbeitet in einem Eisengefäß als Kathode; die Kohlenanode befindet sich in einem mit festem Kochsalz gefüllten, porösen Thongefäße; ein langes Rohr führt immer neues Kochsalz zu. Außen befindet sich in einem Sack aus Drahtnetz oder Asbest ein gallertartiges Diaphragma, bestehend aus Kohlenpulver, Wasserglaslösung von 25 bis 30° B. und 2 bis 4 Proc. Aetznatron, welches letztere die Coagulirung der Kieselsäure durch Verunreinigungen der Kohle verhindern soll.

Gall und Montlaur (Franz. Pat. Nr. 240697) beschreiben folgenden elektrolytischen Apparat. In einem Troge liegen horizontale poröse Röhren, die von einem Ende zum anderen reichen. Die Anoden befinden sich innerhalb und die Kathoden außerhalb dieser Röhren, wodurch der Strom besser vertheilt wird. Die Flüssigkeit tritt in ein Ende des Rohres von unten ein und die Gase steigen in einer Art Glocke auf, welche durch den oberen Theil des Rohres gebildet wird. Oder aber es wird ein geschlossener Cylinder als negative Abtheilung angewendet, in dem die porösen Röhren vertical angebracht sind.

Hulin (Deutsch. Pat. Nr. 81893) will durch Anwendung poröser Elektroden mit nur einer activen Oberfläche („Elektrofilter“) es erreichen, daß aus dem zwischen ihnen unter Druck befindlichen Elektrolyten die Ionen in die äußeren Abtheilungen wandern, wo sich Aetznatron und Salzsäure ansammeln soll, mit Aufwendung von nur 1 Volt Potentialdifferenz. [?]

Thofehrn (Deutsch. Pat. Nr. 81792) richtet den Apparat so ein, daß die bei der Elektrolyse auftretenden Gase (Cl und H) zum Theil gemeinschaftlich (um Salzsäure zu fabriciren), zum Theil gesondert aufgefangen werden. Zu diesem Zwecke wird zwischen die über einander angeordneten Elektroden ein Schirm eingesetzt, der einen Theil der an der unteren Elektrode entwickelten Gase auffängt und nach außen ableitet. Je nach der Breite dieses Schirmes, der zum Auswechseln eingerichtet ist, wird mehr oder weniger Gas abgefangen werden.

Solvay (Deutsch. Pat. Nr. 80663) arbeitet ohne Trennung der beiden bei der Elektrolyse entstehenden Gase, Chlor und Wasserstoff. Die Gegenwart von Wasserstoff beeinträchtigt die Absorption des Chlors durch Kalk nicht, wenn man einen continuirlich arbeitenden, mechanischen Chlorirungsapparat (S. 411 ff.) anwendet, wobei die Explosionsgefahr sehr gering ist. Er zieht eine geneigt gelagerte rotirende Trommel mit schraubenförmigen Rippen auf der Innenwand vor. Das Gasgemisch wird weniger explosiv gemacht, indem man ihm das von einer früheren Operation herrührende reine Wasserstoffgas beimengt; man kann dann sogar auch gewöhnliche Chlorkalkkammern anwenden. Für die Fabrikation von Hypochloriten auf nassem Wege kann man das Gemisch aus Cl und H unmittelbar verwenden. Der Vortheil ist der, daß bei der Construction des elektrolytischen Apparates die Gasdichtigkeit außerhalb der Flüssigkeit vernachlässigt werden kann.

Straub (Deutsch. Pat. Nr. 73662) will die Lösungen im Bade selbst durch die Elektroden erwärmen und abkühlen. Zu diesem Zwecke werden entweder die Elektrodenplatten zu geschlossenen Rahmen verbunden, deren Innenraum mit dem Elektrolyten gefüllt wird und die dann in kochendes oder kaltes Wasser eingetaucht werden; oder die Elektroden werden hohl angefertigt und das Temperaturmittel in ihnen circuliren gelassen.

Gautier (Engl. Pat. Nr. 10032, 1894) will die Elektroden so weit abkühlen, als dies für Hervorbringung der passendsten Temperatur an der Zelle nöthig ist, indem er die zu elektrolysirende Flüssigkeit vermittelst Röhren durch die Anode fließen läßt, während die Kathode sich umdreht und durch Wassercirculation gekühlt wird (vgl. Rahnsen's Patent, S. 578).

Darstellung von Natriumsulfat neben Chlor. Parker und Robinson (Engl. Pat. Nr. 2310, 1889) bringen in den Anodenraum eine halb gesättigte Kochsalzlösung, in den Kathodenraum eine Eisenvitriollösung. Beim Durchgange des Stroms bekommt man an der Anode Chlor, an der Kathode metallisches Eisen und Natriumsulfat.

Verwerthung von rohem Bisulfat durch Elektrolyse. Darling (Engl. Pat. Nr. 12316, 1895) bringt eine Lösung von Bisulfat in die zwei äußeren Zellen eines dreitheiligen Troges, in dessen innerster Zelle sich eine Kochsalzlösung befindet. Bei der Elektrolyse der letzteren dringt das Natrium durch die porösen Scheidewände in die äußeren Zellen und verwandelt dort das Bisulfat in normales Sulfat; aus der Mittelzelle wird das Chlor wie gewöhnlich weggeführt.

Weitere Behandlung der elektrolytisch erhaltenen Aetznatronlaugen.

Die Trennung des bei der Elektrolyse erhaltenen Aetznatrons vom unzersetzten Kochsalz will Kellner (Engl. Pat. Nr. 9347, 1892) in folgender Weise vornehmen. Man führt die Lösung durch ein Rohr in einen „Niederschlagungsapparat“, in dem sie abgedampft wird, um das Chlornatrium auskrystallisiren zu lassen. Der so erhaltene Brei wird in einen Verdrängungsapparat gebracht, versehen mit einem falschen, mit Drahtgeflecht bedeckten Boden. Man setzt ein Quantum Kochsalzlösung zu, das erfahrungsgemäß der Menge der mechanisch zurückgehaltenen Aetzlauge entspricht; die verdrängte kaustische Lauge geht in ein anderes Gefäß, wird wieder abgedampft und die von dem ausgeschiedenen Salze zurückgehaltene Aetzlauge wieder verdrängt, bis der nöthige Stärkegrad erreicht ist.

Browne und Guthrie (Engl. Pat. Nr. 8907, 1893) wollen die kaustischen Laugen von der Elektrolyse von Kochsalz mit Natriumbicarbonat von der Ammoniaksodafabrikation vermischen, das durch Erhitzen von Ammoniak einen Theil seiner Kohlensäure abgegeben hat; man wählt solche Verhältnisse beider Substanzen, daß geradeauf Na_2CO_3 entsteht, setzt 2 Proc. Natriumsulfat und ein wenig Chlorkalk zur Oxydation etwaiger färbender Substanzen zu, bringt die Lösung auf 26 Proc. Na_2CO_3, läßt abklären und bringt dann zur Krystallisation.

Häußermann (vgl. oben S. 571) stellt es mit Recht als selbstverständlich hin, daß die Laugen von der Elektrolyse des Kochsalzes in Vacuumpfannen eingedampft werden, am besten solchen, die auf automatische Entfernung des sich ausscheidenden $NaCl$ eingerichtet sind; die auf 1,45 concentrirte Flüssigkeit wird dann in den gewöhnlichen Schmelzkesseln zu fester kaustischer Soda verarbeitet.

Solvay u. Comp. (Engl. Pat. Nr. 14987, 1894) fällen das Kochsalz aus der elektrolysirten Lösung durch Zusatz einer Aetznatronlösung vom specif. Gew. 1,385. Da der entstehende Brei sehr schwer filtrirbar ist, so wird er in einem mit Dampfmantel und falschem Siebboden auf 100° erwärmt (was wesentlich ist) und die kaustische Lauge durch von oben her eingeführte Kochsalzlösung mechanisch verdrängt.

II. Beförderung der Elektrolyse von Chlornatrium durch Umwandlung des gebildeten Aetznatrons in Natriumcarbonat oder andere Natriumverbindungen.

Die Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Chlornatrium geht schon darum nicht ungehindert bis zur völligen Spaltung in Aetznatron und Chlor, weil der Strom auch auf das entstehende Aetznatron zerlegend einwirkt. Allerdings ist die Wärmetönung bei der Entstehung von Natriumhydroxyd (in Lösung) aus Na, H und O 112,1, gegenüber nur 96,2 für Na, Cl (in Lösung), und die von Hermite und Dubosc in ihrem Patente Nr. 66089 aufgestellte Behauptung des Gegentheils ist hinfällig, da sie unrichtigerweise nur die Wärmetönung bei der Bildung von Natriumoxyd aus Na_2O $\left(= \frac{155,2}{2}\right)$ in Anschlag bringen. Es ist also nicht richtig, wie sie es hinstellen, daß ein Strom, dessen elektromotorische Kraft zur Zersetzung von NaCl hinreicht, auch das Product zerlegen müsse, da man es eben nicht mit Na_2O, sondern mit NaOH zu thun hat. Aber immerhin wird man den Strom nicht so reguliren können, daß nur NaCl, aber nicht auch NaOH zerlegt wird, und schon aus diesem Grunde kann man den Bestrebungen, das NaOH möglichst rasch aus dem Bereiche der elektrolytischen Kraft zu entfernen, die theoretische Berechtigung nicht versagen.

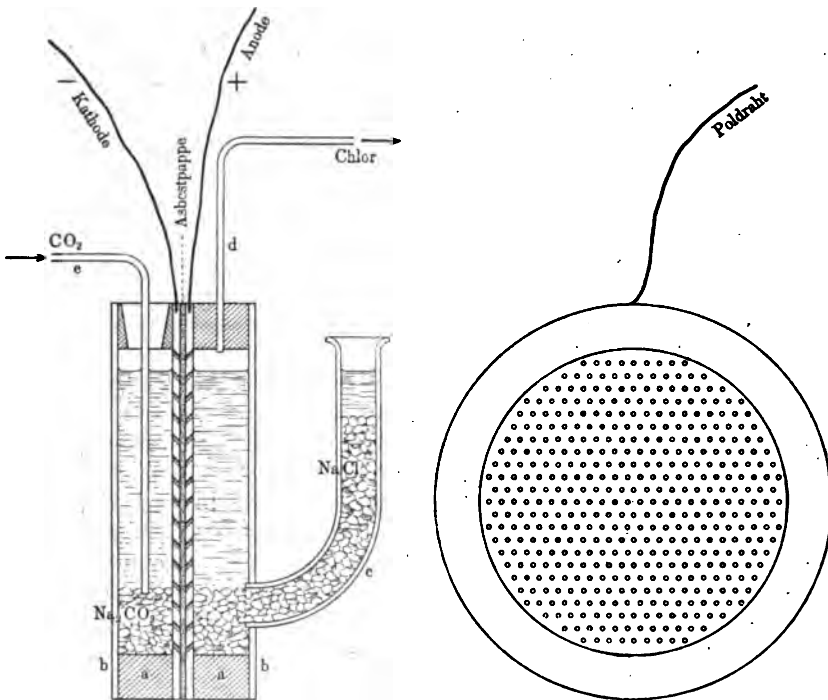
Die Mehrzahl der hierher gehörigen Vorschläge richtet sich dahin, das Aetznatron durch Zufuhr von Kohlensäure in kohlensaures oder doppeltkohlensaures zu verwandeln, welches in der concentrirten Kochsalzlösung unlöslich ist und dadurch der Wirkung des Stromes entzogen wird. Man kann jedoch, wie wir sehen werden, das Ziel auch auf anderem Wege zu erreichen suchen.

W. Hempel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, S. 2475) veröffentlichte Untersuchungen, ausgehend von der notorischen Thatsache, daß die Zerlegung der Metallchloride in leicht lösliche Verbindungen nie irgend vollständig durchgeführt werden kann, weil die durch den elektrischen Strom gebildeten Producte, wenn sie sich bis zu einem gewissen Grade angehäuft haben, immer wieder zersetzt werden. Anders verhält es sich, wenn dabei schwer lösliche Körper entstehen. Dies war schon früher für die Darstellung von Kaliumchlorat ausgenutzt worden (Hempel führt auch Natriumchlorat an, jedoch paßt es auf dieses, wegen seiner Leichtlöslichkeit, nicht), und Hempel versuchte nun die Schwerlöslichkeit des Natriumcarbonats und Bicarbonats in einer gesättigten Kochsalzlösung zu demselben Zwecke auszunutzen.

Zu diesem Zwecke construirte Hempel, ähnlich wie es das schon früher eingereichte (ihm aber damals nothwendigerweise noch unbekannte), unten zu besprechende Patent von Marx thut, einen Apparat, in den während des Processes Kohlensäure eingeleitet wird, und giebt an, daß man die Arbeit so leiten könne, daß sich einerseits Chlor, andererseits krystallisirte Soda bilde. (Aus seiner Beschreibung geht aber nicht hervor, daß er sich von letzterem überzeugt habe; es ist vielmehr wahrscheinlich, daß bei seinem Verfahren vorwiegend Natriumbicarbonat entstehen, und eine entsprechend größere Menge von Kohlensäure verbraucht werden

wird, was Marx schon von vorn herein in Aussicht nimmt.) Er hebt mit Recht hervor, daß die von Marx patentirten „flüssigen Diaphragmen" eine sehr mangelhafte Wirkung haben werden. Er fand, daß Thonzellen sich zu schnell verstopften, Pergamentpapier und thierische Haut den chemischen Einwirkungen nicht zu widerstehen vermochten. Asbest, in Form von gewöhnlicher Asbestpappe, wurde nach einigen Tagen so weich, daß er unbrauchbar wurde. Aber dieses Material zeigte sich als ausgezeichnet brauchbar, wenn man es so verwendete, daß eine Deformation desselben nicht stattfinden konnte. Fig. 202 und 203 zeigt die Anordnung des Apparates, dessen sich Hempel im Laboratorium

Fig. 202. Fig. 203.



bediente, den man aber nach seiner Ansicht im Großen ebenfalls leicht ausführen kann, da das Kathodengefäß aus Eisen construirt werden kann.

Als Kathode dient ein durchlöchertes Eisenblech, als Anode eine durchlochte, dünne Kohlenscheibe. Die Löcher sind etwa 4 mm weit und schief nach oben gebohrt, so daß Gasblasen leicht nach oben entweichen können. Beide Elektroden sind kreisförmig, der Rand ist etwa 3 cm breit undurchlocht, um an der so gebildeten Ringfläche die Abdichtung zu ermöglichen (Fig. 203). Als Diaphragma dient eine Scheibe aus gewöhnlicher Asbestpappe, welche direct zwischen die Eisen- und Kohlenplatte geklemmt wird. Diese Anordnung bietet einerseits den großen Vortheil, daß die Elektroden einander auf weniger als 1 mm Entfernung ge-

nähert werden können, der elektrische Widerstand der Flüssigkeit daher fast verschwindend klein wird, daß andererseits die Asbestpappe eine so vollkommene Unterstützung erhält, daß ein Durchreißen durch den Flüssigkeitsdruck nicht mehr vorkommt. Nachdem der Apparat acht Tage und Nächte in ununterbrochener Thätigkeit gewesen war, erwies sich das Diaphragma noch völlig brauchbar.

Mittelst zweier weiten Porcellanringe (*a*) und Glasscheibe (*b*) sind auf beiden Seiten der Elektroden Kammern gebildet. Das Ganze wird durch Schraubzwingen zusammen gehalten, welche in der Zeichnung weggelassen sind. Die Abdichtung zwischen Glas, Porcellan, Eisen und Kohle erfolgt durch ganz dünne Gummiringe. In die Glasscheibe, welche die Anodenkammer begrenzt, ist unten ein Loch gebohrt, in welches mittelst eines Gummiringes eine gut hineinpassende, gebogene weite Glasröhre (*c*) gesteckt ist. Ein schwaches Glasrohr (*d*), welches in ein Loch des Porcellanringes der Anodenkammer paßt, führt das gebildete Chlor ab. Der Porcellanring der Kathodenkammer hat oben eine weite Oeffnung, welche einerseits die Einführung eines Rohres zum Einleiten der Kohlensäure (*e*), andererseits das Herausnehmen der ausgeschiedenen krystallisirten Soda gestattet.

Führt man nur durch das Rohr *c* der Anodenkammer, so oft als nöthig, frisches Kochsalz in Stücken zu, und ersetzt man das mit der Soda abgeschiedene Wasser, so arbeitet der Apparat continuirlich, es scheidet sich ganz reine Soda und fast chemisch reines Chlor ab. Obgleich der Proceß der Zersetzung in der Siedhitze besser geht, so ist es doch zweckmäßig, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten, weil die Löslichkeit der Soda sonst eine zu große ist.

Der Apparat braucht eine Spannung von 3,2 Volt zur Zersetzung des Kochsalzes und 2,5 Volt zur Ueberwindung des Polarisationsstromes, welchen die in der mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung stehende Kohlenplatte mit der mit Soda gesättigten Kochsalzlösung stehenden Eisenplatte hervorruft. Die Gesammtspannung war demnach 5,7 Volt. Der Polarisationsstrom hatte nur eine ganz wenig geringere Spannung, wenn man beide Elektroden aus Kohle machte. Bei einer Stromstärke von 1,73 Ampère, die mit gewöhnlichen Bunsenelementen erzeugt waren, wurden 0,930 g Chlor pro Stunde abgeschieden. Eine Pferdestärke zu 680 Volt-Ampère gerechnet, würde der Apparat, mit Dynamomaschinen betrieben, 64,5 g Chlor und 259,8 g $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$ pro Pferdestärke und Stunde abgeschieden haben.

Das Chlor wurde durch Auffangen in Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jods bestimmt, die angegebene Sodamenge ist dem Chlor äquivalent berechnet.

Hempel's Arbeit trifft mit den übrigen in diesem Abschnitte erwähnten der Vorwurf, daß man es für ökonomisch sinnwidrig halten muß, das viel werthvollere Aetznatron unter Aufwendung von Kosten für Kohlensäureerzeugung (die auch bei Anwendung von Kalkofengas u. dergl. vorhanden sind) in ein viel weniger werthvolles Product (Krystallsoda oder rohes Bicarbonat) umzuwandeln. Auch ist die von ihm angenommene Versuchsanordnung nicht ohne Weiteres auf die Praxis zu übertragen, da die Anodenkammer nicht aus Eisen bestehen kann, und bei der seitlichen Disposition, wie er sie annimmt, eine technische Construction aus einem

anderen Materiale kaum denkbar ist. Dies geht aber sehr gut an, wenn man in einem eisernen Troge, der die Kathodenkammer bildet, zwei solcher Combinationen von Eisen- und Thonplatten, wie sie Hempel zeigt, in die Mitte setzt, mit dem Thon nach innen und dem Eisen nach außen, wo dann der centrale Raum als Anodenkammer dient. Die von Hempel gewählte Anordnung des Diaphragmas aus Asbest, mit minimaler Entfernung der Elektroden, scheint sehr zweckmäßig und auf den Großbetrieb übertragbar. Die in seinen Versuchen angewendete Klemmenspannung war allerdings übermäßig groß und würde den Betrieb ganz unlohnend erscheinen lassen; doch würde sich gerade dieses Verhältniß im Großen jedenfalls ganz anders stellen.

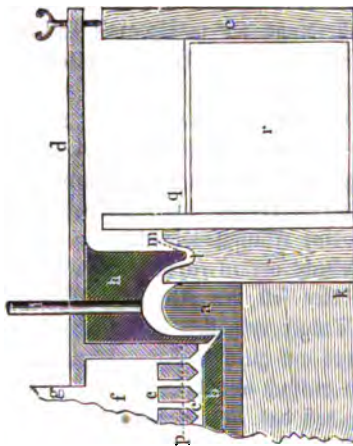
Marx (Deutsch. Pat. Nr. 46318, 48757 und 57670) will ebenfalls die Elektrolyse von Kochsalz durch Absättigung des gebildeten Aetznatrons mit Kohlensäure, welche die weitere Wirkung des Stromes auf das Natron ausschließt, befördern. Ein anderes von ihm besonders hervorgehobenes Princip ist dies, die Anoden- und Kathodenkammer durch eine Flüssigkeitsschicht von einander zu trennen, welche durch ein Gitter oder Geflecht vor zu raschem Vermischen mit der anderen Lösung getrennt werden soll; dies soll den elektrischen Widerstand erheblich vermindern. Seitlich gelochte Träger enthalten das Kochsalz, das sich allmälig auflöst und die Flüssigkeit immer auf gleichem Concentrationsgrade hält. In die Kathodenkammer wird durch ein vielfach durchlöchertes Rohr Kohlensäure eingeführt, und zwar in solcher Menge, daß das Natron als Bicarbonat ausfällt und durch eine Transportschnecke und Becherwerk herausgeschafft wird. Die als Trennungsschicht (Flüssigkeits-Diaphragma) benutzte Flüssigkeit ist eine Salzlösung mit darin suspendirtem Kalk, der das Uebertreten von Kohlensäure in den Anodenraum hindern soll. Das Natriumbicarbonat soll nach der üblichen Methode zersetzt werden, oder besser durch schnelles Vermischen mit nicht carbonisirter kaustischer Lauge in gewöhnliche Soda umgesetzt werden, die sich nicht sofort löst und durch Ausschleudern der Mutterlauge getrennt wird [muß ein ganz unreines Product abgeben!]; oder es wird durch aufgeschlemmte Magnesia in ein Doppelsalz verwandelt, das später durch Kochen und Abdampfen zersetzt wird.

Marx beschreibt weiterhin ein Gefäß mit zwei inneren, osmotisch wirkenden Scheidewänden; in dieser Osmosekammer sollen sich das hinein diffundirende Chlor und Aetznatron zu Natriumhypochlorit vereinigen, das als Bleichlösung verwendet wird und nach der Benutzung in Chlorid verwandelt, wieder in die Anodenkammer zurückgeführt wird. Auch chlorsaures Salz kann man auf diesem Wege gleich in fester Form in der Osmosekammer gewinnen.

In seinem letzten Patente (Nr. 57670; Engl. Pat. Nr. 6266, 1890 und 3738, 1891) beschreibt Marx eine eigenthümliche Anordnung des Zersetzungsgefäßes, bei der alle Diaphragmen dadurch wegfallen, daß die Elektroden über einander angeordnet sind, wobei über und unter jeder Elektrode sich ein elektrolytisch nicht wirksamer Raum befindet, und wobei eine Elektrode der unteren Reihe immer unmittelbar unter dem Zwischenraume zweier Elektroden der oberen Reihe liegt und umgekehrt.

Die Räume zwischen den gleichnamigen Elektroden werden mit einem chemisch unwirksamen Isolirmittel so weit ausgefüllt, daß die Flüssigkeit nur in

der nöthigen Schichtendicke die Elektroden seitlich bespülen kann. Da diese Anordnung immerhin etwas Eigenthümliches zeigt, so sei sie durch Fig. 204 u. 205 veranschaulicht. *a* sind die unteren Elektroden, welche kammartig mit einander verbunden sind und dadurch gleichzeitig als elektrisches Gefäß dienen; sie sind durch Isolirstreifen *b* so getrennt, daß die Lösung noch fließen kann, aber eine elektrolytische Wirkung zwischen den darüber hängenden Elektroden *c* in den Ver-



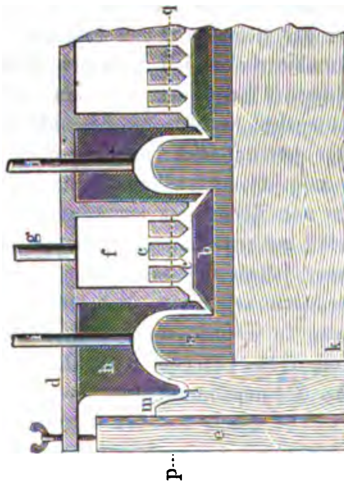


Fig. 204.





Fig. 205.

bindungsstellen *a'* nicht stattfinden kann. Die oberen Elektroden *c'* ruhen mittelst der Vorsprünge *d* auf Trägern *e*, welche ihr Einstellen gestatten. Sie bestehen aus einzelnen Stäben, deren Zwischenräume *c'* mit einer gemeinschaftlichen Kammer *f* in Verbindung stehen, welche Abzugsöffnungen *g* nach außen besitzt. Auch die Isolirschicht *h* zwischen den oberen Elektroden hat Abzugsöffnungen *i*. Die Elektroden *a* mit den Isolirwänden *b* ruhen in einem Rahmen, der eine ringsum

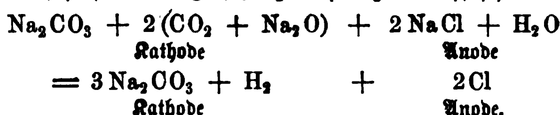
laufende Rinne *l* hat; diese ist mit Wasser gefüllt und dient als hydraulischer Verschluß für die in dem Rahmen *m* befestigte obere Elektrodenabtheilung *cfh*. Die Elektroden *a* sind so angeordnet, daß die zu elektrolysirende Flüssigkeit hin- und herlaufen und schließlich austreten muß, wobei die Isolirwände *b* von der bis zur punktirten Linie *pq* reichenden Flüssigkeit überspült werden. Der beim Schließen des Stromes an den Kathoden entwickelte Wasserstoff wird durch *i*, das an den Anoden *c* auftretende und in der Kammer *f* sich sammelnde Chlor durch *g* weggeführt, letzteres am besten mit Hülfe einer Saugvorrichtung. Diese, in Verbindung damit, daß das Chlor, wie man sieht, nur eine ganz dünne Flüssigkeitsschicht zu durchstreichen hat, bewirkt, daß es sehr wenig Gelegenheit hat, wieder absorbirt zu werden. Die Vorsprünge *h'* der Isolirmasse verhindern, auch ohne Diaphragma, eine Vermischung der sich bei *a* und *c* entwickelnden Gase. Trotz der beschriebenen Einrichtung findet noch immer eine geringe Vereinigung von Chlor und Alkalihydrat statt, welche Verlust an chemischer Substanz und in Folge der Polarisation Mehrverbrauch an Strom nach sich zieht. Um diesen Mißständen entgegen zu wirken, ist seitlich an den Zersetzungsapparat ein Apparat *r* geschlossen, von dem Fig. 205 einen Schnitt senkrecht zur Ebene des Papiers giebt. Die elektrolysirte Flüssigkeit läuft durch das Rohr *o* in das oben und unten offene Standrohr *o'*, von da in den Trog *s* und aus diesem durch Ueberlauf bei *t* über die schiefe Ebene *u* in den Trog *s'*, von dem sie durch das Rohr *n'* nach dem nächsten Elektrolysirapparat (aus dem letzteren derselben nach der Verbrauchsstelle) fließt. Die schiefe Ebene *u* ist von den Querrippen *u'* unterbrochen, welche die Flüssigkeit stauen und gut mischen. Oben ist der Apparat durch den Deckel *v* verschlossen, durchbrochen von den Stutzen *v'* und *v''* zur Einleitung von Kohlensäure, welche durch die hydraulischen Verschlüsse bei *s* und *s'* am Entweichen verhütet wird. Die Kohlensäure verwandelt das Alkali in Carbonat und erzeugt aus dem Hypochlorit frei unterchlorige Säure. Beim Einfließen in den nächsten Elektrolysirapparat schreitet die Zersetzung des Chlorids weiter vor, während die freie unterchlorige Säure durch das sich neu bildende Alkali in Hypochlorit übergeht. Die aus dem letzten Apparate austretende Lauge wird mit mehr Kohlensäure behandelt, um das Alkali auszufällen, auf den ursprünglichen Salzgehalt gebracht und aufs neue der Elektrolyse unterworfen. — Will man eine bleichende Lösung darstellen, so wird das Chlor nicht mehr abgesaugt, wodurch die Bildung von Hypochlorit befördert wird, das bei der folgenden Behandlung mit Kohlensäure reichlich unterchlorige Säure giebt; nach Ausführung der Bleiche wird diese in dem elektrolytischen Bade immer von neuem wieder erzeugt.

Craney (Engl. Pat. Nr. 9979, 1894) beschreibt ebenfalls einen Apparat zur Elektrolyse von Kochsalzlösung unter Einleiten von Kohlensäure.

Spilker und Löwe (Deutsch. Pat. Nr. 47592) wollen „fast völlig chlorfreie“ Aetzalkalien und freies Chlor erhalten, indem sie in dem durch ein Eisengefäß gebildeten Kathodenraum das Alkali fortwährend dadurch zunehmen lassen, daß sie in dem, durch ein poröses Thongefäß mitten darin gebildeten Anodenraum die Flüssigkeit durch Kalk oder Magnesiahydrat alkalisch halten. Etwas später patentiren sie (zusammen mit Knöfler, Nr. 49637) folgenden

Apparat. Als negative Elektroden dienen eiserne, verbleite Gefäße K (Fig. 206), in welchen poröse Thonzellen D mit den Anoden A hängen. Eine treppenförmige Aufstellung der Bäder wird durch die Ueberlaufrohre r ermöglicht, durch die auch die aus den Anodenzellen kommenden Gasrohre u gehen. Die hydraulischen Verschlüsse bei k und d bilden einen gasdichten Abschluß der Zellen nach oben. Durch den Anodenraumdeckel o tritt die darin gasdicht eingekittete Anode A so weit heraus, daß sie von außen an die Stromleitung angeschlossen werden kann.

Später fanden Spilker und Löwe (Pat. Nr. 55172), daß es besser ist, wenn nur der Anodenraum Aetznatron enthält, dagegen der Kathodenraum eine „neutrale oder schwachsaure“ heiße Lösung enthält, wozu am besten Kohlensäure dient. Enthält also der Anodenraum Chlornatrium und der Kathodenraum Natriumcarbonat, so findet die Zersetzung nach folgender typischen Gleichung statt:



$$\underbrace{Na_2CO_3 + 2(CO_2 + Na_2O)}_{\text{Kathode}} + \underbrace{2\,NaCl + H_2O}_{\text{Anode}}$$
$$= \underbrace{3\,Na_2CO_3 + H_2}_{\text{Kathode}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Anode.}}$$

Der Anodenraum verliert also unter Chlorentwickelung durch Osmose sein Natrium, welches im Kathodenraum unter Entwickelung von Wasserstoff mit dem Sesquicarbonat neutrales Carbonat giebt. Beim Anfang der Zersetzung nimmt der Anodenraum an Volum ab, und der Kathodenraum an Volum zu. Bei bestimmtem Concentrationsverhältnisse, nämlich wenn die Concentration des Carbonats zu der des Chlorids im Verhältniß der Aequivalente steht, nimmt bei der Elektrolyse die Concentration des Kathodenraumes an Carbonat nicht mehr zu, sondern nur das Volum, genau entsprechend der verwendeten Stromstärke, also z. B. wenn im Kathodenraum eine Lösung von 15,5 Proc. Na_2CO_3, im Anodenraum eine solche von 18 Proc. $NaCl$ vorhanden ist. Fabrikmäßig soll dies so ausgeführt werden, daß eine Reihe von Bädern treppenförmig aufgestellt wird, wobei Anoden- mit Anodenräumen, Kathoden- mit Kathodenräumen verbunden sind. In den Kathodenraum des obersten Bades leitet man beständig einen Strom Kohlensäure ein und läßt in den Anodenraum desselben beständig

Fig. 206.

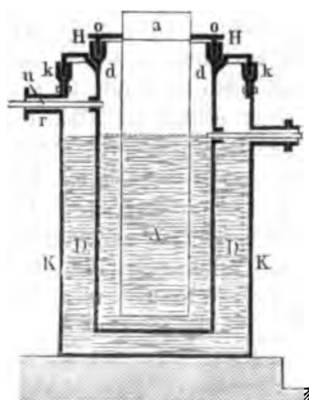
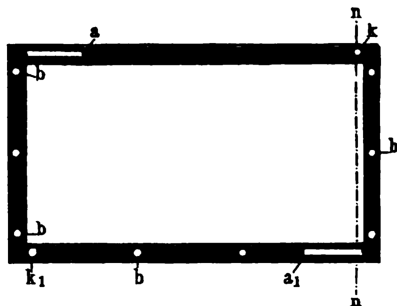


Fig. 207.



frische Chloridlösung eintreten, während aus dem untersten Bade ununterbrochen fertige Carbonatlösung ausfließt, die man auf Krystallsoda verarbeitet, und aus dem Kathodenraum daselbst Chlorgas entweicht.

Das Patent Nr. 47 592 wird später von den Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall in folgender Weise erweitert (Nr. 64 671). Versucht man als Anodenflüssigkeit Chlorkalium, das durch Erdalkalien alkalisch gemacht ist, als Kathodenflüssigkeit Kalilauge, so werden die Pergamentpapier-Diaphragmen bald schadhaft durch das Hypochlorit. Setzt man dagegen zu der Anodenflüssigkeit gleich neben dem Chlorkalium etwa 2 Proc. Chorcalcium oder Chlormagnesium, so entsteht bald auf dem Pergament ein fest anhaftender, gleichmäßiger Belag aus Kalk oder Magnesia und Chloriden, bezw. Calciumoxychlorid, der die Wirkung des Hypochlorids aufhebt. Ist der Belag 8 mm stark geworden, so beschränkt man die Zufuhr von Kalk zur Anodenlauge um etwa 20 Proc., worauf der Belag dieselbe Stärke behält. Er bildet dann ein neues, poröses, den elektrischen Widerstand wenig erhöhendes Diaphragma. Die Zellen werden in folgender Art gebildet. Eiserne Rahmen von 1 cm Dicke mit Ausschnitten *a, k, b* (Fig. 207) stellen die Begrenzung einer Kathodenzelle vor. Auf diese werden gelochte, mit denselben Ausschnitten versehene Bleche so gelegt, daß die freien Flächen der Rahmen bedeckt werden; darauf kommen ein oder mehrere Pergamentblätter, dann ein entsprechend ausgeschnittener, oben offener Anodenrahmen von 6 cm Dicke, wieder Pergament, gelochtes Blech, Kathodenrahmen, gelochtes Blech rc. Durch die Löcher *b* gehen eiserne Stangen mit Schraubengewinden an den Enden zum Zusammenpressen des ganzen Apparates. Die Löcher *a k* bilden vier Canäle zum Zu- und Abfluß der Anoden- und Kathodenlaugen. Die gelochten Bleche dienen als Kathoden, die Rahmen, auf die sie gepreßt werden, gleichzeitig zur Stromzuleitung, so daß der ganze Apparat aus geschlossenen Kathodenzellen und oben offenen Anodenzellen besteht. In diese Oeffnungen werden die Anoden eingesetzt, und zwar, wenn dort Gase entwickelt werden (also hier Chlor!), luftdicht. Die Lochung der Bleche hat den Zweck, die Laugen circuliren und den Wasserstoff entweichen zu lassen.

Auch Fitzgerald (Engl. Pat. Nr. 9799, 1892) will zu dem Elektrolyten in der Anodenabtheilung ein unlösliches basisches Oxyd, wie Kalk (allenfalls Magnesia oder Zink) setzen, um das Chlor zu binden und die Verwendung von „Lithanode“ als Anode zu ermöglichen (s. Cap. 30).

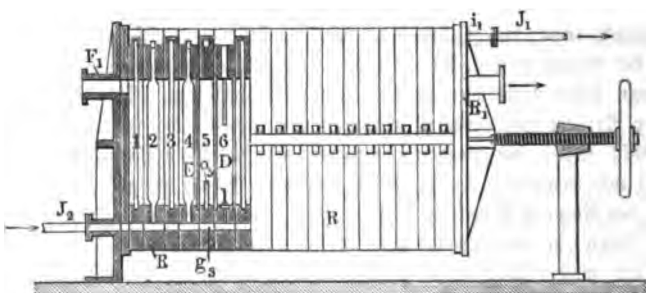
Parker und Robinson (Engl. Pat. Nr. 14 199, 1888) wollen ohne poröse Zellen oder Zwischenwände arbeiten. Während der Elektrolyse tritt Kohlensäure unter Druck in die Flüssigkeit, wodurch das anfangs gebildete Hypochlorit sich unter Bildung von Alkalicarbonat zersetzt und Chlor frei wird, das man von der Kohlensäure leicht trennen kann [?].

Ein späteres englisches Patent von Parker (Nr. 23 733, 1892) führt doch wieder poröse Diaphragmen ein. Man soll den Elektrolyten erhitzen, um die Absorption von Chlor zu verhindern. Die Kohlensäure soll in Form von Bicarbonat in die Kathodenabtheilung eingeführt werden. Die Anoden soll man darstellen durch Mischung von Anthracit (oder Koks aus Anthracit) mit Graphit und Pech und Compression mit oder ohne Anwendung von Hitze; im ersteren

Falle unter Einbettung in Graphit, um eine Haut desselben an der Oberfläche zu erzeugen.

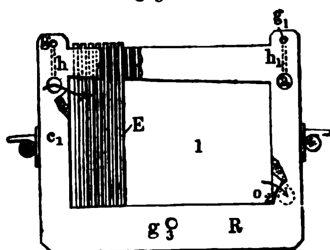
Kellner (Engl. Pat. Nr. 20713, 1891) beschreibt folgenden Apparat. Eine erhitzte, gesättigte Chlornatriumlösung circulirt in zwei gesonderten, schnellen Strömen durch einen elektrolytischen Apparat. Der eine dieser Ströme, welcher an den Anoden vorbeifließt, enthält einen Zusatz von ein wenig Schwefelsäure oder Natriumsulfat und wird nach Verlassen des Apparates durch ein mit festem Chlornatrium gefülltes Gefäß geführt, indem er sich damit wieder sättigen kann, ehe er zu den Anoden zurückkehrt. Der andere, bei den Kathoden vorbeifließende Strom wird nach Verlassen des Apparates gleichzeitig einer Kühlung, der Be-

Fig. 208.



rührung mit festem Kochsalz und der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt, wodurch das Natron in kohlensaures verwandelt und niedergeschlagen wird, worauf die Lösung wieder zu den Kathodenzellen zurückkehrt. Die Elektrolyse wird ausgeführt in einer Reihe von Rahmen *R* (Fig. 208 und 209; vgl. S. 585), in denen die Elektroden angebracht sind, und die durch Diaphragmen von einander getrennt sind; in ihrem oberen Theile besitzen sie Canäle $g g_1$, die durch die Passagen $h h_1$ mit den Canälen *o*.. und *a* verbunden sind, durch welche die Elektrolyten circuliren, wobei die sich entwickelnden Gase durch *g* und g_1 getrennt entweichen können. Die Diaphragmen *D* bestehen aus einem durchlässigen Gewebe oder aus porösem Thon, dessen Poren mit einer Gallerte gefüllt sind, der etwas Chlornatrium beigemengt ist. Dies soll eine schädliche mechanische Diffusion von einer Zelle in die andere vermeiden, und dabei die Circulation der Ionen befördern. Die Elektroden werden hergestellt durch Mischung von gepulverter Retortenkohle, mit verdickter Lösung von Holzcellulose in Chlorzink, die man zu einem Teige knetet, formt, wäscht und in einer Muffel erhitzt, worauf man sie mit einem Kohlenwasserstoff (Mineralöl) tränkt und mehrmals erhitzt. Man kann auch Elektroden anwenden, deren Poren mit Bleisuperoxyd gefüllt sind, das man entweder erhält, indem man die Elektroden mit einem Gemisch von Bleiglätte und Ammonium-

Fig. 209.



sulfat überzieht, oder indem man sie in einer gesättigten Lösung von Bleiacetat kocht und darauf das Blei auf elektrolytischem Wege in Superoxyd überführt.

Hermite und Dubosc (Deutsch. Pat. Nr. 66 089), in der irrigen Annahme, daß zur Zersetzung des Chlornatriums mehr Molecularkraft als zu derjenigen von Aetznatron gehöre (vergl. S. 592), wollen das erzeugte Natriumoxyd sofort nach seiner Entstehung in eine Natriumverbindung eintreten lassen, deren Verbindungswärme höher als diejenige des NaCl ist, da dann bei constanter elektromotorischer Kraft die neue Verbindung durch den Strom nicht mehr beeinflußt werde, und das Chlornatrium der einzige Elektrolyt bleibe. Zu diesem Zwecke soll man dem Bade gelatinöse Thonerde zusetzen, welche sich mit dem entstehenden Natron sofort zu Natriumaluminat verbindet. Dieses wird dann mit Kohlensäure zersetzt und die frei werdende Thonerde wieder wie oben verwendet.

Parker und Robinson (Engl. Pat. Nr. 4920, 1893) wollen das bei der Elektrolyse entstehende Aetzalkali in Form von Seife der weiteren Wirkung entziehen, um die Elektrolyse sonst dadurch nicht zu hemmen. Zu diesem Zwecke setzen sie eine Fettsäure (Oelsäure oder Stearinsäure) oder ein Neutralfett zu; die dabei entstehende Seife steigt wegen ihres geringeren specifischen Gewichtes auf dem Elektrolyten in die Höhe und wird dort entfernt, um entweder als Seife verbraucht oder durch Kohlensäure in Soda und freie Fettsäure verwandelt zu werden.

Sechsundzwanzigstes Capitel.

III. Elektrolyse unter Abscheidung von Alkalimetall durch Quecksilber-Kathoden.

Eine besondere Gruppe von elektrolytischen Soda- und Chlorverfahren, welche in den letzten Jahren sehr große Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, geht davon aus, die secundäre Reaction: $Na + H_2O = NaOH + H$ nicht an der Kathode selbst geschehen zu lassen, sondern das entstehende Natrium dadurch vor der Wirkung des Wassers zu schützen, daß es sofort bei der Bildung durch Quecksilber aufgenommen wird (ein Kunstgriff, den schon Davy zur Darstellung der Alkalimetalle anwendete); das Quecksilberamalgam wird dann an anderer Stelle zersetzt. Auf diesem Wege vermeidet man den Uebelstand, sehr kochsalzreiche Laugen von Aetznatron zu erzeugen (S. 556).

Elektrolyse von Chlornatrium mit Anwendung einer Quecksilber-Kathode, welche das Natrium aufnehmen soll, wird von Nolf in dem englischen Patent Nr. 4349, 1882 beschrieben, das aber nicht über den vorläufigen Schutz hinauskam.

Eine Quecksilber-Kathode wird dann wieder in dem englischen Patent Nr. 3957, 1888 von Hermite gebraucht, bei dem er noch nicht auf die Ge-

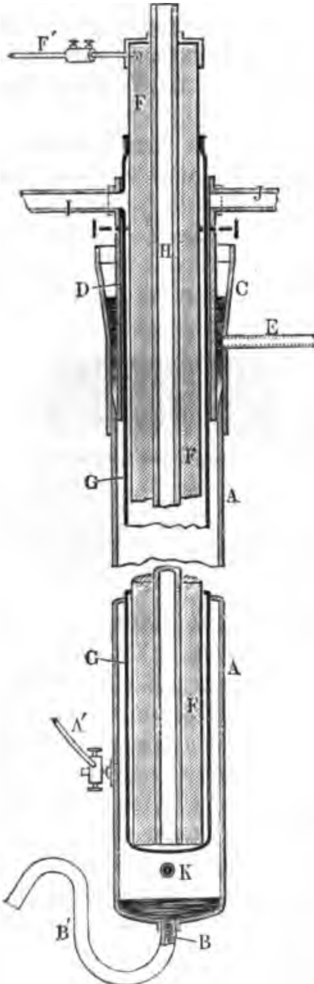
winnung von freiem Chlor abzielt, sondern zu bleichendes Zeug oder Garn in einen Trog bringt, auf dessen Boden sich eine Schicht Quecksilber befindet, die mit dem negativen Pole einer Stromleitung verbunden ist, während Anoden von Platin oder Kohle den positiven Strom hineinleiten. Als Elektrolyt dienen Chloride der Alkalien oder alkalischen Erden (nach Pat. Nr. 3956, 1888, auch Sulfate oder Aetzalkalien, wobei sich an der Anode Ozon entwickelt). Das an der Kathode entstehende Alkalimetall wird vom Quecksilber aufgenommen und bei Unterbrechung des Stromes oder Kurzschluß vom Wasser zersetzt. — In dieser Form war das Verfahren augenscheinlich noch ganz unbrauchbar.

Fig. 210.

Nach einem späteren Patente von Hermite und Dubosc (Deutsch. Pat. Nr. 67 851) arbeiten sie ebenfalls ohne poröse Zwischenwand und verwenden eine bewegliche Quecksilber-Kathode. Diese nimmt das Natrium (oder Kalium) als Amalgam auf und man entzieht es sofort der zersetzenden Wirkung des Wassers durch Schwefelkohlenstoff, worauf es in einem besonderen Gefäße durch Wasser in Aetznatron und Quecksilber zersetzt wird. Fig. 210 giebt den von ihnen benutzten Apparat wieder. Die Lösung des Alkalichlorids kommt in den Trog *C*, in dessen Mitte sich eine conische Kathode *NN* aus amalgamirtem Kupfer befindet, auf die Quecksilber aus dem Gefäße *G* in dünnem

Strome herabfließt; *PP* sind die aus zwei parallelen Platten von Platin bestehenden Anoden. Das Amalgam, dessen Gehalt an Alkalimetall von der Stromstärke und der Geschwindigkeit des Ablaufens abhängt, sammelt sich in der Rinne *HH*, die durch das Rohr *u* nach dem äußeren Gefäße *F* führt; ein an der Seite der Rinne *HH* angebrachtes Ueberlaufrohr *t* hält das Amalgam immer auf gleichem Niveau. Eine auf diesem schwimmende Schicht Schwefelkohlenstoff *S* verhindert die Berührung des Amalgams mit der wässerigen Flüssigkeit. Wenn man den Strom wirken und zugleich fließen läßt, so kommt das Amalgam in *HH* an, wo eine Art Saigerung stattfindet, so daß das leichtere Amalgam immer an der Oberfläche bleibt und durch *t* nach dem mit Wasser gefüllten Gefäße *E* abfließt, wobei die Kröpfung von *t* bewirkt, daß nur Amalgam durchfließt. Das nicht in Amalgam umgewandelte Quecksilber sinkt auf den Boden von *HH* und gelangt durch *u* nach *F*, wohin auch das in *E* durch die Zersetzung des Amalgams mit Wasser entstandene Quecksilber durch *V* gelangt. Aus *F* wird das Quecksilber durch ein Becherwerk *I* wieder nach *G* zurückgeführt.

Fig. 211.



Atkins und Applegarth (Deutsch. Pat. Nr. 64409) wollen über die Kathode in folgender Weise ununterbrochen Quecksilber fließen lassen. Ein innen amalgamirter Metallcylinder *A* (Fig. 211) ist unten mit einem Ablaßrohre *B* versehen, das in einen Hahn oder einen Heber *B′* endet. Oben ist *A* erweitert und nimmt das untere Ende eines zweiten Cylinders *D* auf; doch bleibt dazwischen ein schmaler, ringförmiger Raum, durch den Quecksilber aus dem Rohre *E* auf die amalgamirte Innenfläche von *A* gelangt und verhältnißmäßig langsam abwärts fließt, bis es durch *B* abläuft. *A* bildet eine Kathodenkammer, mit der elektrischen Leitung *A′*, und ist mit Chlornatriumlösung gefüllt. In der Mitte befindet sich die Anode *F* aus Kohle, umgeben von dem unten geschlossenen Schlauch *G*, der aus dichtem Hanfgewebe besteht und zur besseren Erhaltung mit Natriumsilicat behandelt ist. Die Leitung *F′* führt von der Anode zur Dynamomaschine. Die Anode besteht aus einem Rohre *H*, auf das Kohlenringe gezogen sind. Die Chlornatriumlösung wird durch *H* nach dem Boden von *G* geleitet und beim allmäligen Aufsteigen um die äußere Fläche von *F* herum elektrolysirt. Der größte

Theil des Natriums tritt durch die Seitenwände des Schlauchrohres hindurch an die Kathode *A*; die übrig bleibende Lösung zieht oben durch *I* mit dem Chlorgase ab und kann nach Verstärkung wieder benutzt werden. Die Aetznatronlösung im Cylinder *A* kann durch das Rohr *J* mit dem Wasserstoff abgehen; dabei wird an dem entgegengesetzten Ende des Kathodencylinders Wasser durch *K* eingelassen, um die Stelle der abgezogenen Aetznatronlösung einzunehmen. Statt des Hanfschlauches kann man auch ein Diaphragma von gewöhnlichem, porösem Material nehmen. Die Kathode kann, um den Niedergang des Quecksilbers zu verzögern, mit Rippen versehen werden. Das Patent beschreibt auch noch andere Vorrichtungen, um das Quecksilber in dünner Schicht über die Kathode fließen zu lassen.

Greenwood (Engl. Pat. Nr. 5999, 1891) fabricirt Natriumamalgam in demselben Apparate, wie er in seinen früheren Patenten beschrieben ist (S. 576), versieht aber die Kathodenzelle mit einer Quecksilberzuleitung.

Das wichtigste der Quecksilber-Verfahren ist das folgende. Castner (Engl. Pat. Nr. 16 046, 1892; Deutsch. Pat. Nr. 73 964) wendet eine sich bewegende Masse Quecksilber zwischen der Anoden- und Kathodenkammer an, in der Art,

Fig. 212.

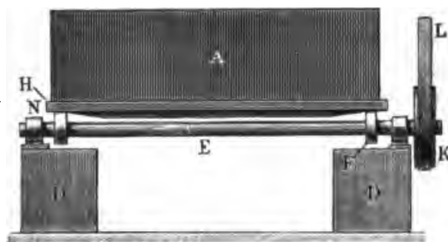
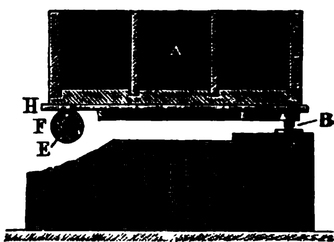


Fig. 213.



daß der Strom von der Anode durch das Quecksilber hindurch zur Kathode gehen muß, wobei das reducirte Natrium sich gleich im Quecksilber auflöst. Dies soll die Polarisation aufheben und continuirliche Elektrolyse mit großer Strombichte gestatten. Wenn man zugleich in der Kathodenabtheilung Wasser anwendet, so erhält man Aetznatron. Das Quecksilber muß gleich anfangs etwas Natrium enthalten und dieser Gehalt muß stets in richtiger Weise erhalten bleiben. Nach dem englischen Patente Nr. 10 584, 1893 (Deutsch. Pat. 77 064) macht man den Proceß selbstwirkend, indem man die in zwei Abtheilungen getheilte Zelle auf mechanischem Wege ein wenig hin und her schaukeln läßt, so daß das Quecksilber das eine Mal in der Abtheilung ist, wo es das sich bildende Natrium als Amalgam aufnimmt, das andere Mal aber in der anderen Abtheilung, wo das Natrium als NaOH extrahirt wird. Die Tiefe der Quecksilberschicht beträgt $^1/_8$ Zoll (= 3 mm); man braucht also nur das vordere Ende der Zelle immer je 3 mm über und unter die horizontale Ebene zu bewegen. Fig. 212 und 213 zeigt die Einrichtung. *A* ist der Zersetzungstrog mit drei Abtheilungen, dessen hinteres Ende von einstellbaren Schneiden *B* getragen wird. Diese sitzen auf Metallplatten *C*, und diese auf einem Gestell *D*. Das vordere Ende von *A* ruht auf Excentern *F*, die auf einer Welle *E* sitzen. Diese Excenter legen sich

gegen die Metallplatte H und dadurch auf den Boden der Zelle. Die Welle E ruht in den Lagern NN und wird durch K, L angetrieben.

Im Chemical Trade Journal 1894, 15, 211 finden sich folgende, von Castner selbst herrührende Angaben über sein Verfahren. Die Wiederverbindung der Spaltungsproducte zu Hypochlorit ist ausgeschlossen; die Kohlenanoden halten sich deshalb vollständig; das poröse Diaphragma fällt fort, und die Lösung von Aetznatron ist völlig rein und frei von Chlornatrium. Die Fabrik in Oldbury enthält 30 Zellen in zwei parallelen Reihen von je 15 Zellen. Der Strom kommt von einer Crompton-Dynamomaschine, mit 60 V und 1100 A, wovon 550 zu jeder Zellenreihe gehen. Von je 15 Zellen sind immer 14 in Gebrauch und eine in Reserve für Störungen. Damals (Ende September) war die Anlage seit dem 14. August im Betriebe; die durch genaue Controlvorrichtungen festgestellten Ergebnisse einer Zellenreihe für eine Woche (vom 18. bis 24. Septbr.) sind im einzelnen angeführt und zeigen für den Tagesdurchschnitt 571 A und 55,1 V, mit einem Ausbringen von 3080 Pfd. Aetznatronlösung vom specif. Gew. 1,204 = 560,1 Pfd. $NaOH$, oder 88,5 Proc. Nutzeffect. Jede Zelle hat also täglich 40 Pfd. $NaOH$ (= 18,12 kg) mit Aufwendung von 3,01 elektrischen Pferdekräften oder 3,55 indicirten Pferdekräften gegeben; alle 28 Zellen können also 1120 Pfd. (= 507 kg) Aetznatron und 930 Pfd. (= 421 kg) Chlor liefern.

Eine Analyse des fertigen Aetznatrons zeigte 97,58 Proc. $NaOH$, 2,37 Proc. Na_2CO_3, 0,05 Proc. $NaCl$ = 78,30 Proc. „Liverpool test".

Bei diesen Angaben ist freilich zu bemerken, daß sie denn doch nur für eine sehr kurze Periode gelten, und daß über den Verlust an Quecksilber u. s. w. nichts gesagt ist.

Nach zuverlässigen Privatnachrichten soll das Castner'sche Verfahren in der That sehr gut gehen und mit nur 4 V Spannung arbeiten, wobei man eine so gut wie absolut reine 20procentige Lösung von Aetznatron bekommt.

Einige weitere Angaben von Castner selbst finden sich in dem Engineering and Mining Journal, Sept. 22, 1894, p. 270. Die Zellen sind in drei Abtheilungen getheilt; die beiden äußeren enthalten die Chlornatriumlösung und die Kohlenanoden, die mittlere die Aetznatronlösung und eine Eisenkathode. Die Salzlösung circulirt fortwährend durch die beiden äußeren Abtheilungen und geht dann in Gefäße, wo sie zum Ersatz des durch Elektrolyse verschwundenen Salzes wieder mit frischem Salze gesättigt wird. Das hier entstehende Chlor entweicht aus jeder Zelle in ein großes Hauptrohr, während das Natriumamalgam durch das Schaukeln der Zelle in die Mittelabtheilung überfließt, wo es jetzt als Anode dient, während der Strom zur Kathode geht, wobei das Natrium als Aetznatron in Lösung geht. Die im Natrium aufgespeicherte Energie unterstützt hierbei den elektrolytischen Proceß. Jede Stunde wird eine bestimmte Menge Wasser in die mittlere Abtheilung eingelassen, in der Art, daß dadurch eine entsprechende Menge Aetznatronlösung in ein mit allen Zellen verbundenes Sammelrohr zum Ueberfließen gebracht wird. Alle Zellen sind hiernach mit vier Hauptleitungen verbunden: für Speisung mit gesättigter Salzlösung, für den Ausfluß der elektrolysirten Salzlösung in die Sättigungsgefäße, für Abführung des Chlors und für

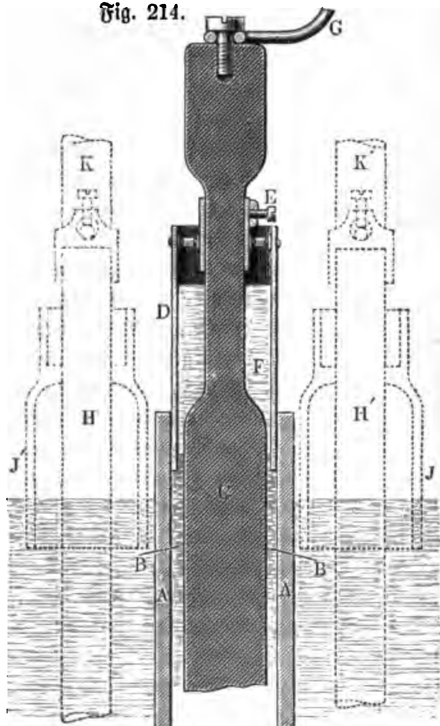
Abführung der Aetznatronlösung. Sie sind in Serie geschaltet und jede derselben kann nach Belieben ein- und ausgeschaltet werden. Der hohe elektrische Effect von 88 bis 90 Proc. erklärt sich namentlich daraus, daß das Natrium aus dem Quecksilber durch Elektrolyse unmittelbar nach seiner Bildung entfernt wird, so daß das circulirende Quecksilber selten mehr als 0,02 Proc. Natrium enthält. Hypochlorite entstehen gar nicht; der kleine Verlust an elektrischer Energie rührt nicht von Verbindung des Chlors mit Aetznatron, sondern von Wiederverbindung mit Natrium her. In Folge der Abwesenheit der Hypochlorite ist die Abnutzung der Kohlenanoden, die übrigens durch einen besonderen Proceß erhalten werden, fast unmerklich. Man kann mit Hülfe jenes Processes sogar gewöhnliche comprimirte Kohle statt Retortengraphit verwenden. Die niedrige Zersetzungsspannung (4 Volt bei 550 Ampère) erklärt sich durch die Nichtanhäufung von Natrium im Quecksilber, und durch die fast zur Berührung gesteigerte Annäherung der Elektroden. Jede Zelle, 6 Fuß lang, 3 Fuß breit und 6 Zoll tief, zersetzt täglich 56½ Pfd. Salz und producirt 38½ Pfd. Aetznatron und 34½ Pfd. Chlor in 24 Stunden, mit Aufwendung von 3½ indicirten Pferdestärken. Die Aetznatronlösung enthält 20 Proc. NaOH und giebt durch directe Eindampfung eine kaustische Soda von 99½ Proc. Das Chlorgas enthält 95 bis 97 Proc. Cl und 3 bis 5 Proc. H. Die Wirkung der Zellen ist automatisch und braucht fast gar keine Aufsicht; ihre Construction ist so einfach, daß eine Zelle von zwei Mann in weniger als zwei Stunden ausgeschaltet, gereinigt, aus einander genommen, wieder zusammengesetzt und wieder in Thätigkeit gesetzt werden kann. Bei einem Wirkungsgrade von 88 Proc. kommt man auf folgende Zahlenwerthe:

Jede Zelle zersetzt stündlich	1058 g	Salz
" " producirt "	724 "	Aetznatron
" " " "	642 "	Chlor
" " zersetzt täglich	56½ Pfd.	Salz
" " producirt "	38½ "	Aetznatron
" " " "	34¼ "	Chlor
Wirkliche elektrische Pferdestärken pro Zelle .	3	
" indicirte " " " .	3½	
Salz zersetzt pro Ampère-Stunde	1,92 g	
" " " Watt-Stunde	0,48 "	
" " " indicirte Pferdest. pro Stde.	295 "	
Aetznatron producirt pro indicirte Pferdestärke pro Stunde	209 "	
Chlor producirt pro indicirte Pferdestärke pro Stunde	183 "	
Salz zersetzt pro indicirte Pferdestärke pro 24 Stunden.	16,00 Pfd.	
Aetznatron producirt pro indicirte Pferdestärke pro 24 Stunden	11,00 "	
Chlor producirt pro indicirte Pferdestärke pro 24 Stunden.	9,80 "	

Der 31. Alkali Report für 1894, S. 66 beschreibt dieses Verfahren ohne wesentliche Zusätze zum Obigen. Der Erfinder behauptet, daß der Verlust an Quecksilber nur 5 Proc. pro Jahr betrage.

Sinding-Larsen (Engl. Pat. Nr. 13499, 1894) beschreibt einen Apparat, bestehend aus einem größeren, am Boden mit Quecksilber bedeckten Behälter, der als Kathode dient; eine Glocke hängt in diesen hinein, in der die Anode aus Kohle und ein Chlorabführungsrohr angebracht sind. Wenn man das an der Kathode entstehende Natriumamalgam als solches gewinnen will, so wird das Quecksilber außerhalb der Glocke mit Petroleum bedeckt. Die Kochsalzlösung steigt durch ein Rohr unterhalb der Glocke im Centrum der Kathodenzelle auf, das bis an die Oberfläche des Quecksilbers reicht; die Flüssigkeit fließt dann oben seitlich aus der Glocke ab. Ein anderes englisches Patent (Nr. 14910, 1894) erwähnt außerdem, daß die mit Quecksilber in Berührung stehenden Wände amalgamirt sind, damit keine Flüssigkeit ihren Weg dazwischen findet, und daß man die Anoden rotiren läßt, um das Anhaften von Gasblasen an ihrer activen Seite zu verhindern. (Vgl. auch sein amerikanisches Patent Nr. 525555; in Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, S. 430 u. 483 und die deutschen Patente Nr. 78906 u. 83529).

Fig. 214.



Kellner (Deutsch. Pat. Nr. 70007; Engl. Pat. Nr. 17169, 1892) bildet die Kathode aus einer senkrechten, dünnen Quecksilberschicht, welche durch den Strom leitende Scheidewände von dem den Elektrolyten haltenden Anodenraume getrennt ist; über der Quecksilberschicht fließt während der Elektrolyse Wasser hinweg, während die entstehenden Gase aus dem Anodenraume entweichen. Das Quecksilber nimmt das Natrium auf und giebt es immer an das Wasser ab, mit dem es NaOH und H bildet. Als brauchbar und im Großbetriebe haltbar wird folgende Vorrichtung (Fig. 214) angegeben. Die Scheidewände *A*, welche das Quecksilber vom Anodenraume trennen und gleichzeitig halten, können aus porösem Thon, aus mit Gelatine getränkter, auf einer gelochten Schieferplatte liegender Asbestpappe, oder aus zwei wechselständig gelochten Schieferplatten mit einer Zwischenlage aus Glas- und Schlackenwolle, Stärke und Kohle bestehen,

welche letztere vorher in concentrirte Natronlauge oder kochendes Wasser getaucht werden. Um von dem Quecksilber *B* möglichst wenig anwenden zu müssen, ist ein Verdrängungskörper *C* aus Gußeisen angeordnet, der das Quecksilber in dünner Schicht, und zugleich das Reactionsgefäß *D* in bestimmter Höhe hält. Das letztere besteht aus einem oben und unten offenen Rahmen, der in das Quecksilber so tief eintaucht, wie es die Stellung der Schraube *E* bedingt und in dessen Innenraum *F* man das Wasser bringt. Das Quecksilber wird entweder direct oder durch *C* mit der negativen Polklemme *G* verbunden. Die Anoden *HH'* bestehen aus beliebigem, widerstandsfähigem Material; sie werden durch die glockenförmigen Rahmen *JJ'* getragen und das Gas durch *KK'* abgeführt.

Fig. 215.

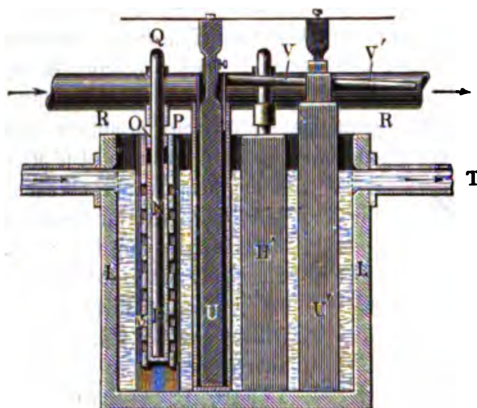


Fig. 216.

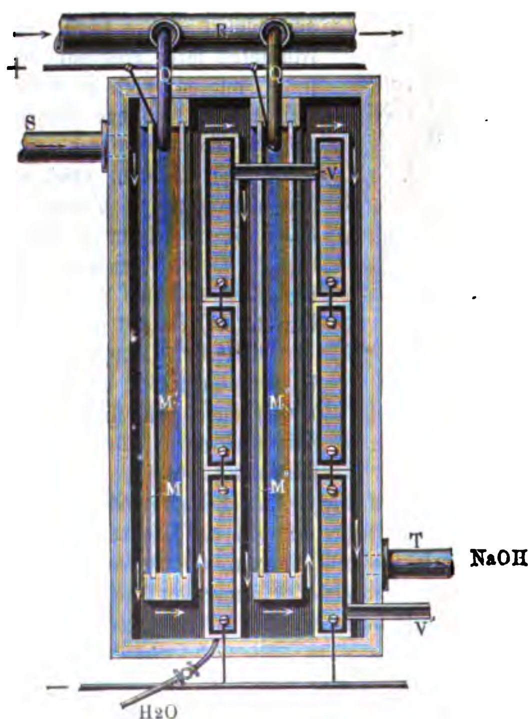


Fig. 215 zeigt im Schnitt, Fig. 216 in der Draufsicht den in der Fabrikpraxis verwendeten Apparat. *L* ist ein hölzerner, wasserdichter Trog; *HH'* die Anoden, bestehend aus einem Rahmen, in den die Platten *MM'* eingesetzt sind, bestehend aus Schiefer (auch Porcellan oder Steingut) mit großen Löchern; der Raum dazwischen ist mit Kohlenpulver gefüllt, in das der Strom durch die Kohlenstäbe *N* geleitet wird, die bei *O* mit Asphalt in die Rahmen eingegossen und bei *P* mit der positiven Stromleitung verbunden sind. Dies geschieht durch einen alle Kohlen-

stäbe verbindenden Bleistreifen; da die leitende Verbindung zwischen beiden durch das Chlor schnell leidet, so läßt man einen Theil der Kohlenstäbe zwischen *O* und *P* der Luft frei ausgesetzt, und verhindert dadurch das Eindringen von feuchtem Chlor zwischen Kohle und Blei. An jeder Anode befindet sich ein Gasrohr *Q* für das Chlor, das zur Hauptleitung *R* führt. Bei *S* tritt der Elektrolyt ein, durchströmt in der Richtung der Pfeile die Irrgänge zwischen Anoden und Kathoden und verläßt bei *T* den Apparat, um eventuell in einen anderen einzutreten. *U* ist die beschriebene Kathode, *V* die Verbindung des Reactionsgefäßes mit der nächsten Kathode. Als Scheidewände dienen Thonzellen. Das dort entstehende Natrium bildet mit dem auf dem Quecksilber schwimmenden Wasser eine Aetzlauge, die durch *V* nach den Reactionsgefäßen der nächsten Kathodenreihe *U'* gelangt, um bei *V'* als hochconcentrirte Lösung in beinahe chemisch-reinem Zustande auszutreten. Auf diesem Wege könne man Lösungen mit bis 57 Proc. Gehalt an NaOH darstellen. Wenn man die Reactionsgefäße abdichtet und das Wasser fortläßt, so kann man Natrium, Kalium, Aluminium &c. in gediegenem Zustande gewinnen.

Weiter (Deutsch. Pat. Nr. 73 224, 80 212 u. 80 300) will Kellner die bei den secundären Vorgängen der Elektrolyse frei werdende Wärmearbeit zur Verminderung der primären Zerlegungsenergie dadurch nutzbar machen, daß er das Kathoden-Quecksilber aus der Zersetzungszelle in einer anderen Zelle als Anode anwendet (ganz wie Castner, vgl. S. 605), mit Einschaltung einer dritten Elektrode, wodurch die in Elektricität umgewandelte Wärme in die Zersetzungszelle zurückgeführt wird, so daß dort weniger Hauptstrom erforderlich ist. Der „Zersetzungsraum“ enthält demnach eine passende Anode und als Kathode Quecksilber, das gleichzeitig als Anode im „Bildungsraume“ fungirt und dort einer dritten Elektrode gegenüber steht. Um den Verlust an Wärmearbeit zu vermeiden, der durch die Reaction des Na auf H_2O eintreten würde und gleichzeitig die Polarisation durch den dabei auftretenden Wasserstoff zu verhüten, setzt man dem Wasser im „Bildungsraume“ Natriumnitrat zu, und erhält dadurch neben dem Aetznatron noch Ammoniak, das beim Eindampfen der Lösung leicht zu gewinnen ist.

In dem englischen Patente Nr. 13 722, 1893 ist Obiges folgendermaßen beschrieben. Kochsalzlösung wird in ein geschlossenes Gefäß gepumpt, das horizontale Reihen von Kohlen- oder Platinplatten als Anoden enthält, während Quecksilber auf dem Boden des Gefäßes als Kathode dient. Oben entweicht Chlor, unten entsteht Natriumamalgam, das aus dem in der Mitte gesenkten Boden des Gefäßes in ein Trichterrohr fließt, welches es auf den geneigten Boden eines zweiten Gefäßes führt, das aus einem erhöhten Gefäße mit Natriumnitratlösung gespeist wird. Der geneigte Boden besteht aus gewelltem Eisenblech, bedeckt mit einem vergoldeten, versilberten oder platinirten Drahtnetz, das als Elektrode dient, während das Amalgam die andere Elektrode bildet; die durch dieses Paar entwickelte elektrische Energie wird durch Zurückführung in die erste Zelle ausgenutzt. Das Natriumamalgam zersetzt die Natriumnitratlösung unter Bildung von Aetznatron und Ammoniak; das natriumfreie Quecksilber fließt am tieferen Ende des Bodens ab, durch eine Kühlröhre, und wird durch eine Druckpumpe in das Zersetzungsgefäß nahe an der Peripherie des vertieften Mittel-

theiles eingeführt, wo es durch einen dafür angelegten Canal in einen spiraligen Lauf geführt wird und bei dieser kreisenden Bewegung wieder von Neuem Natrium aufnimmt. Eine wichtige Bedingung ist die, daß die Oberfläche der Kohlenanoden größer als die der Quecksilber-Kathode sein muß.

Wieder eine andere Construction beschreibt Kellner's englisches Patent Nr. 24 274, 1893. Hier taucht in den Elektrolyten ein an den Seiten glasirtes, unten poröses Gefäß; der poröse Boden ist von einer dünnen Quecksilberschicht bedeckt, die als Kathode dient. Die Anoden befinden sich entweder an den Seiten des Gefäßes, oder unten; im letzteren Falle hindern Ableitungsplatten das sich dort entwickelnde Gas, an den porösen Boden zu gelangen. Hierdurch soll das Quecksilber vom directen Contact mit dem Elektrolyten abgehalten und Verlust vermieden werden.

Wieder einen ganz neuen Apparat zeigt Kellner's Deutsch. Pat. Nr. 80 212.

Nach der Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, S. 431 bestand Ende 1894 in Hallein eine kleine Versuchsfabrik nach Kellner's Verfahren für Aetznatron und Chlorkalk und hatte man dort mit dem Bau einer großen Anlage begonnen, welche vorläufig 2500 P.S. der Salzach nutzbar machen sollte. Eine weitere Kraft von 5000 P.S. bei Borregaard (Sarpsberg) in Norwegen sollte gefaßt und gleichen Zecken dienstbar gemacht werden. Leider ist nicht gesagt, welches der vielen von Kellner patentirten Verfahren dort ausgeübt werden soll.

Nach einem im October 1895 in den englischen Zeitungen erschienenen Prospect hat sich unter dem Titel: „The Castner-Kellner Alkali Company“ eine Actiengesellschaft gebildet, welche von der Aluminium Company die Castner'schen und von Solvay u. Co. die Kellner'schen Patente übernommen hat, und welche anscheinend namentlich die ersteren ausüben will. Nach diesem Prospect ist die Versuchsfabrik in Oldbury seit August 1894 im fortwährenden Betriebe mit 100 Pfst. und hat vollen Erfolg gehabt. Der elektrische Effect ist 88 bis 90 Proc.; man erhält eine 20 procentige Lösung von fast chemisch reinem Aetznatron. Es wird geplant, eine Fabrik mit 4000 Pfst. zu errichten, welche täglich $18^1/_2$ Tonnen Aetznatron und 40 Tonnen Chlorkalk machen soll, bei 340 Arbeitstagen im Jahre. Die Selbstkosten sollen 4 Pfd. Strl. 5 Sh. für 77 grädiges Aetznatron und 3 Pfd. Strl. für Chlorkalk nicht überschreiten, einschließlich 6 Sh. für Eisenfässer bezw. 15 Sh. für Chlorkalkfässer. [Trotz dieser günstigen Angaben wird die Rentabilität des Verfahrens bezweifelt, z. B. Chem. Trad. Journ. 17, 271.]

Fig. 217.

Bautin (Deutsch. Pat. Nr. 73 304; Engl. Pat. Nr. 2267, 1893) läßt die Quecksilber-Kathode *B* (Fig. 217) von einem den Boden der Kammer *D* bildenden Netze *b* tragen, dessen kleine Oeffnungen das Durchfließen des Quecksilbers nicht gestatten, aber doch unmittelbare Berührung des Quecksilbers mit dem Elektrolyten bewirken, so daß ein Diaphragma ganz fehlt; *A* ist die Anode. Oberhalb des Quecksilbers ist *D* mit Wasser *G* gefüllt. Der Elektrolyt ist von *D* ganz

abgeschlossen. Da am Rande die Quecksilberschicht wegen der Capillardepression sehr dünn ausfallen würde, so wird, um ein Durchlecken des Elektrolyten zu verhindern, am inneren unteren Rande von *D* ein Streifen von mit Natriumamalgam plattirtem Eisen befestigt, der auf das Quecksilber Adhäsion ausübt. Oder man macht die Kammer *D* selbst aus Metall und bedeckt dies mit einer isolirenden Schicht mit Ausnahme des unteren Randes. Das Patent beschreibt auch andere Formen von Zellen, bei denen eine senkrechte oder geneigte Schicht von Quecksilber zur Anwendung kommt. In allen Fällen geht das an der Quecksilber-Kathode abgeschiedene Natrium durch sie hindurch und sammelt sich auf ihr als Natriumamalgam, oder wird, wenn sie mit Wasser bedeckt ist, dort in Aetznatron umgewandelt, das von dem Elektrolyten ganz gesondert erhalten wird. [Vautin selbst sagt in Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 448: „This method worked fairly well", und beschreibt dann eine andere Methode, wobei geschmolzenes Chlornatrium angewendet wird. Aus der Erfindersprache übersetzt, bedeutet diese Aeußerung, daß die Sache nicht praktisch brauchbar war.]

Drake (Engl. Pat. Nr. 7985, 1894) giebt nichts wesentlich Neues.

J. C. Richardson (Engl. Pat. Nr. 22613, 1894) will zur besseren Entfernung der Kationen und des Wasserstoffs aus dem Quecksilber dieses in einer besonderen Kammer circuliren lassen, wo es durch einen Leiter mit einer zweiten Kathode in Verbindung kommt, in Gegenwart des für das Kation bestimmten Lösungsmittels. Diese zweite Kathode steht in Berührung mit Kupferoxyd, wodurch der Wasserstoff oxydirt wird. Durch diese Anordnung werden die Kationen besser aufgelöst, das Quecksilber fungirt in regelmäßigerer Weise als Ueberträger der Kationen, und da das schließlich ausgeschiedene Element nicht Wasserstoff, sondern Kupfer ist, so fällt der Gaswiderstand und die Polarisation weg und wird also an elektrischer Energie gespart.

Um elektrolytisch dargestellte Alkalimetalllegirungen in Alkali umzuwandeln, führt Hulin (Deutsch. Pat. Nr. 80389) die Legirung in einen geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten Behälter ein, in dessen oberem Theile sich eine Schale mit Wasser und eine mit einem Hahne verschlossene Oeffnung befindet. Man bringt durch gelindes Erwärmen die Legirung zum Schmelzen, wobei auch etwas Wasser aus der oberen Schale verdampft, und der Dampf auf der Legirung eine geringe Menge von Aetzalkali bildet. Dieses wirkt auf die darunter befindliche Legirung in der Art, daß das Hydratwasser mit dem Alkalimetall zunächst ein Oxyd bildet, wobei der Wasserstoff durch das geschmolzene Aetzalkali entweicht und gute Mischung verursacht. So wird allmälig das ganze Alkalimetall in ruhiger Weise durch Vermittelung des Aetzalkalis oxydirt, ohne daß das Wasser oder der Dampf direct auf die Legirung wirkt, und ohne daß sich das Schwermetall ebenfalls oxydiren könnte. (Dieses Verfahren ist augenscheinlich zunächst für die nach dem unten zu erwähnenden Patente Nr. 79435 zu erhaltende Legirung von Blei und Natrium bestimmt, ist aber auch auf Amalgam anwendbar.)

Störmer (Engl. Pat. Nr. 10445, 1895) hält die Quecksilber-Kathode fortwährend in oscillirendem Zustande, aber nicht bis zu dem Grade, daß die

Oberflächenhaut zerrissen würde, wobei das Amalgam sich oxydiren würde. Wenn das Kathodenmetall genügend mit Amalgam beladen ist, läßt man es ablaufen und scheidet das Alkalimetall ab.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

VI. Elektrolyse von Chloriden im geschmolzenen Zustande.

Die Elektrolyse der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden im geschmolzenen Zustande ist eine der ältesten Anwendungen des elektrischen Stromes; auf diesem Wege sind von Davy, Bunsen und Anderen die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zuerst dargestellt worden. Die für diesen Zweck ausgearbeiteten technischen Methoden interessiren uns nur so weit, als die Alkalimetalle entweder gleich bei ihrer Entstehung oder unmittelbar nachher durch Wasserzersetzung in Aetzalkalien übergeführt werden sollen, was das Ziel vieler Erfinder ist, welche dabei namentlich die Stromverluste durch secundäre Leitung und Elektrolyse der gebildeten Producte (S. 556), sowie die chemische Reaction zwischen diesen Producten (S. 556) vermeiden wollen. Nach der Theorie ist allerdings die zur Zersetzung von geschmolzenen Chloriden erforderliche elektromotorische Kraft viel größer als zur Zersetzung der entsprechenden wässerigen Lösungen erforderlich ist, weil die den secundären Reactionen (z. B. $Na + H_2O = NaOH + H$) entsprechende Wärmetönung im letzteren Falle gleich von der zur Spaltung des Moleculs erforderlichen elektromotorischen Kraft in Abzug kommt. Diese Wärmetönung tritt natürlich auch bei der nach der Elektrolyse des $NaCl$ in Cl und Na außerhalb der Zelle geschehenden Umsetzung des Natriums mit Wasser auf, erscheint aber hier als fühlbare Wärme und wird in den meisten Fällen wenig oder gar nicht ausgenutzt werden können. Die Zersetzung der Alkalichloride im geschmolzenen Zustande sollte also bedeutend mehr Spannung erfordern, und demnach mehr Arbeit der Dynamomaschine, als die Zersetzung im gelösten Zustande verbrauchen, wenn man die Berechnung auf Grund der Wärmetönungen anstellt, wie dies S. 558 gezeigt worden ist. In der Praxis stellt sich aber die Spannung bei der Elektrolyse von geschmolzenen Chloriden bedeutend niedriger als die bei diesen Berechnungen erhaltene Zahl heraus. Dies erklärt sich augenscheinlich daraus, daß solche Elektrolysen natürlich nur bei sehr hohen Temperaturen, nämlich noch oberhalb des Schmelzpunktes der Chloride, vorgenommen werden können, und daß die durch äußere Heizung der Schmelzbäder hinzukommende Wärme einen Theil der Arbeit liefert. So soll z. B. bei der elektrolytischen Darstellung von Natrium aus Aetznatron nach Castner die Klemmenspannung nur 1 Volt betragen.

Im Folgenden sollen nur diejenigen Verfahren erwähnt werden, bei denen die elektrolytische Darstellung von Alkalimetallen aus deren Chloriden, und zwar wesentlich zu dem Zwecke der Umwandlung des Natriums in Natronhydrat stattfindet. Wir berücksichtigen also hier nicht die Verfahren, bei denen

das Alkalimetall als solches zum Verkauf dargestellt werden soll, unter denen dasjenige von Castner (Deutsch. Pat. Nr. 58121) den größten praktischen Erfolg gehabt hat. Castner elektrolysirt allerdings gar nicht Chlornatrium, sondern Aetznatron; das Verfahren, bei dem nur 1 Volt Spannung gebraucht wird, arbeitet zu Oldbury bei Birmingham im großen Maßstabe und angeblich ganz vorzüglich. Andere dagegen, z. B. Grabau (Deutsch. Pat. Nr. 56230) und Borchers (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 487) verwenden zu diesem Zwecke Chlornatrium; vergl. auch weiter unten.

Werdermann (Engl. Pat. Nr. 1933 und 1934, 1873) wollte durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium mittelst Kohlenanoden ein „Natriumsubchlorid“, Na_2Cl (sic), darstellen und dieses dann mit Wasser in Aetznatron und Kochsalz zersetzen:



$$Na_2Cl + H_2O = NaOH + NaCl + H.$$

Grabau (Engl. Pat. Nr. 15792, 1889) macht Natrium in folgender Weise. Man hat gefunden, daß die Thongefäße in kurzer Zeit unbrauchbar werden, jedoch nicht durch die Hitze, sondern in Folge des Durchganges des elektrischen Stromes. Er macht daher die Porcellanzellen glockenförmig mit doppelten Wänden; oben ragen sie aus dem geschmolzenen Chlorid heraus, mit einem Zwischenraum zwischen diesem und dem geschmolzenen Metall. Der Strom geht dann nicht durch das Thongefäß, sondern unten herum in das in der Glockenzelle enthaltene Metall, welches in Folge seines geringen specifischen Gewichtes darin aufsteigt. Ein Gasrohr führt oben von der Zelle in eine Vorlage, welche Petroleum in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff enthält.

Nach Grabau's englischem Patent Nr. 16060, 1890 vermeidet man die Bildung von Natriumsubchlorid bei der Elektrolyse in Rothgluth, indem man 1 Mol. KCl mit 1 Mol. NaCl mischt und auf je 3 Mol. der gemischten Chloride 1 Mol. $SrCl_2$ (besser als $CaCl_2$) zusetzt. Diese Mischung schmilzt bedeutend unter Rothgluth, so daß sich kein Subchlorid bildet. Das erzeugte Natrium enthält 3 Proc. Kalium, aber kein Strontium.

Burghardt (Engl. Pat. Nr. 12977, 1892) leitet das nach Grabau's Methode erhaltene Alkalimetall in Dampfform durch ein Rohr, in das auch Wasserdampf injicirt wird, bei solcher Temperatur, daß das Aetznatron gleich flüssig bleibt und in eiserne Trommeln zum Erstarren abfließen kann.

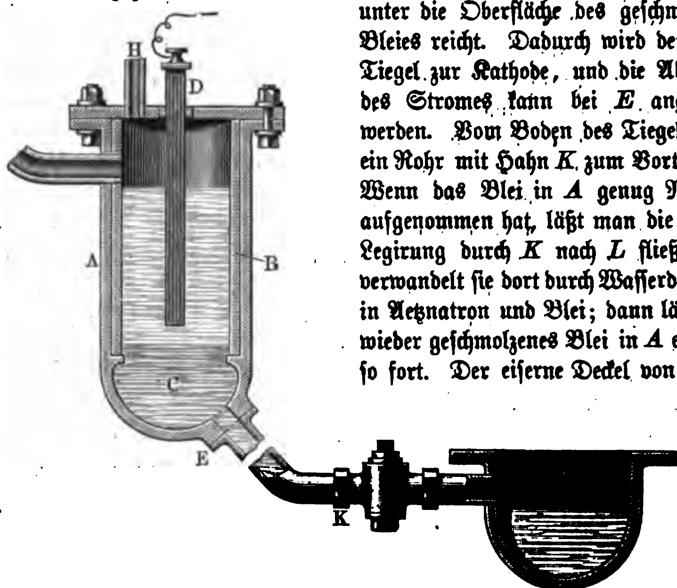
Stoerck (Deutsch. Pat. Nr. 68335) setzt dem zur Gewinnung von Alkalimetall geschmolzenen Chlorid Fluorid zu, welches an der Zersetzung nicht selbst Theil nimmt, aber diejenige des Chlorids befördert. Er beschreibt einen eigenthümlichen App[illegible] Elektrolyse, dessen Boden mit geschmolzenem Blei hydraulisch abgesperrt [illegible]führlich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 356).

Bull (E[illegible] Nr. 10735, 1892) schmilzt das Chlorid in einem bedeckten gußeiser[illegible]e, am besten mit Regenerativ-Gasfeuerung, in das ein mit Porcellan [illegible] Rohr bis unterhalb des geschmolzenen Chlorids taucht und die Produc[illegible]ktrolyse vor Wiedervereinigung schützt. Die Elektroden [illegible]stehen aus K[illegible] Eisenstäben.

Bautin [illegible] Chem. Ind. 1894, p. 448; Engl. Pat. Nr. 13568 20404; [illegible] Pat. Nr. 78001) beschreibt Versuche mit der

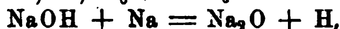
Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium, unter Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei, in dem sich das reducirte Natrium zu einer Legirung auflöst, aus der man entweder durch Destillation metallisches Natrium oder durch Wasserzersetzung reines Aetznatron gewinnen kann. Er fand, daß man bei der Arbeit mit geschmolzenem Chlornatrium einerseits und einer Lösung desselben andererseits, unter ganz gleichen Umständen, in einem gleich großen Apparate, im ersteren Falle 2 *V* Spannung hatte und 4 *A* durchgehen lassen konnte, während bei der Salzlösung $3^1/_2$ *V* Spannung nöthig war und nur 1,4 *A* durchging, daß also im ersteren Falle fünfmal so viel Arbeit wie im zweiten geleistet werden konnte. Er schlägt vor, stählerne Tiegel *A* von cylindrischer Form mit halbkugeligem Boden, Fig. 218, anzuwenden; der cylindrische Theil wird durch ein Magnesiafutter *B* geschützt, das bis unter die Oberfläche des geschmolzenen Bleies reicht. Dadurch wird der ganze Tiegel zur Kathode, und die Ableitung des Stromes kann bei *E* angebracht werden. Vom Boden des Tiegels führt ein Rohr mit Hahn *K* zum Vortiegel *L*. Wenn das Blei in *A* genug Natrium aufgenommen hat, läßt man die flüssige Legirung durch *K* nach *L* fließen und verwandelt sie dort durch Wasserdampf ꝛc. in Aetznatron und Blei; dann läßt man wieder geschmolzenes Blei in *A* ein, und so fort. Der eiserne Deckel von *A* wird

Fig. 218.



gegen die Einwirkung von Chlor dadurch geschützt, daß man ihn in geschmolzenes Salz taucht, welches ihn beim Erstarren mit einer Kruste überzieht, die später nicht wieder auf den Schmelzpunkt des Salzes kommt. [Das ist doch äußerst zweifelhaft!] Gußeisen läßt sich nicht für den Zersetzungstiegel anwenden, weil das Salz durchschwitzen würde; eher schon, wenn man es mit Magnesia füttert; doch ist Stahl besser. Die Erhitzung kann auch durch den elektrischen Strom selbst von innen geschehen, was die Abnutzung viel geringer als bei Erhitzung von außen macht. Man läßt das Blei 10 bis 20 Proc. Na aufnehmen und behandelt dann die Legirung nach einer der folgenden Methoden. Man zerschlägt sie und bringt sie in Wasser, wodurch Aetznatron entsteht oder man schmilzt sie in einem Eisenkessel um und setzt sie der Wirkung von Wasserdampf aus, wobei geschmolzenes Aetznatron entsteht, das man oben vom Blei abschöpft; oder man verwandelt dies

in einen continuirlichen Proceß (vgl. Hulin, S. 609 u. unten). Auch kann man die Bleinatrium-Legirung durch Schmelzen mit Aetznatron in Natriumoxyd umwandeln:



$$NaOH + Na = Na_2O + H,$$

das dann zur Darstellung von Natriumsuperoxyd dienen kann; man kann sie auch zur Fabrikation von Cyanalkali, durch Schmelzen mit Ferrocyankalium, oder von metallischem Natrium (durch Destillation) verwenden. — Die nöthige Spannung ist etwas unter 2 *V*. Die Anoden werden aus Retortenkohle gemacht, die man mit heißem Zuckersyrup tränkt und wieder sorgfältig verkohlt. Sie halten dann Monate lang ohne sichtbare Abnutzung aus und werden nicht, wie gewöhnliche (poröse) Retortenkohle durch das Chlor in eine starken elektrischen Widerstand leistende Masse verwandelt.

In der Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1894, S. 250, wird angegeben, daß das Verfahren zur Elektrolyse von geschmolzenen Alkalichloriden unter Benutzung von Kathoden aus geschmolzenem Blei schon 1844 von Napier patentirt worden sei, als englisches Patent Nr. 10362, und Nr. 10684 (nicht Nr. 684, wie dort irrthümlich steht). Diese Patente reden jedoch gar nicht von der Elektrolyse von Alkalichloriden, sondern nur von derjenigen von Kupfererzen, und können mit dem Vautin'schen Verfahren nicht in Beziehung gebracht werden.

Nach dem 31. Alkali Report (1894) war das Vautin'sche Verfahren in Kearsley im halbgroßen Maßstabe probirt, aber wieder eingestellt worden.

Ein neues Patent desselben Erfinders (Engl. Pat. Nr. 10197, 1894) bezieht sich auf die Darstellung der Alkalimetalle im freien Zustande, aus der Bleilegirung durch Abdestilliren zu gewinnen.

Hulin (Deutsch. Pat. Nr. 79435) zersetzt geschmolzene Alkalichloride unter Anwendung mehrerer Anoden (?), von denen eine aus Kohle, die anderen aus einem Schwermetalle, oder aus dem Oxyde desselben mit Kohle besteht, um Legirungen des Alkalimetalls mit dem Schwermetalle zu bekommen.

Eine Legirung von Zinn und Natrium wird Ende 1895 von der Aluminiumgesellschaft in Neuhausen zu Reductionszwecken in den Handel gebracht.

Elektrolyse von Chlorblei.

Schon 1869 (Engl. Pat. Nr. 3204) wollte Crockford Chlorblei durch Elektrolyse in Chlor und Blei spalten, aber dies konnte damals noch keine praktische Bedeutung haben, die erst in neuester Zeit eingetreten ist.

F. M. Lyte wendet zur Elektrolyse von Chlorblei (Deutsch. Pat. Nr. 74530) folgenden Apparat an. Ein Gefäß *A*, Fig. 219 (a. f. S.), aus Gußeisen, das durch die Heizung *MN* von außen über den Schmelzpunkt des Chlorbleies erwärmt wird, enthält eine aus Steinzeug u. dergl. bestehende Zersetzungsglocke *B*, die mit ihrem unteren Rande in das geschmolzene Blei *L* eintaucht. Die Glocke ist zum Theil mit Chlorblei *C* gefüllt; im oberen Theile sammelt sich das entstehende Chlor an. Der Druck des flüssigen Chlorbleies *C* bewirkt, daß das Bleiniveau außerhalb der Zelle höher als innerhalb steht; der Ueberschuß des immer neu entstehenden Bleies wird durch den Ueberlauf *D* abgeleitet. *E* sind die Kohlenanoden, welche durch den Deckel von *B* hindurchgehen und in das

geschmolzene Chlorid C beinahe bis an die Oberfläche des die Kathode bildenden Bleies L eintauchen. F ist ein zum Eintragen von neuem Chlorblei dienendes Rohr, das unten durch das geschmolzene Chlorblei abgeschlossen ist. G dient zur Ableitung des Chlors. Der eiserne Deckel A' hält die Glocke B innerhalb des Gefäßes A; B paßt genau in eine Oeffnung von A', und rings herum sind kleine Oeffnungen S, um den Raum S' um den oberen Theil der Glocke herum mit gepulverter Kohle, Sand u. dergl. füllen zu können. Diese Materialien schwimmen auf dem Blei außerhalb der Glocke und verhüten Oxydation des Bleies und Wärmestrahlung. Da die Glocke B nur den durch den oberen Theil des flüssigen Chlorids ausgeübten Druck auszuhalten hat, so braucht sie keine große Wandstärke zu haben und kann aus beliebigem, gegenüber der Hitze und dem Chlor beständigen Material, wie Thon oder Graphit, bestehen. Die Dichtungen zwischen dem Zellendeckel und den Anoden und Röhren werden durch Asbest-Wasserglas-Kitt luftdicht gemacht. Wenn B aus Graphit oder anderem leitenden Material angefertigt ist, so müssen die Anoden isolirt eingesetzt werden. Da das Gefäß A nicht dem Einfluß des Chlors ausgesetzt ist, so kann es aus Gußeisen bestehen; die elektrische Verbindung wird dann entweder durch eine verzinnte, in das Kathodenblei eintauchende Eisenstange H hergestellt, oder durch das Gefäß A selbst, das behufs guten Contactes mit dem Blei inwendig verzinnt ist. Das Ueberlaufrohr D ragt inwendig etwas nach abwärts, um nicht durch Sand verstopft zu werden. Die Anoden E sind röhrenförmige Kohlen, an ihren Enden verschlossen und äußerlich abgerundet. Sie enthalten einen Metallkern oder ein schmelzbares Metall oder Legirung, deren Schmelzpunkt unter dem des Bleies liegt; in diesen Kern ragt eine Stange von den Klemmen aus derartig hinein, daß ein guter elektrischer Contact gebildet wird, ohne daß die Kohle durch die Ausdehnung des Metalles beim Erhitzen mechanisch beansprucht wird.

Fig. 219.

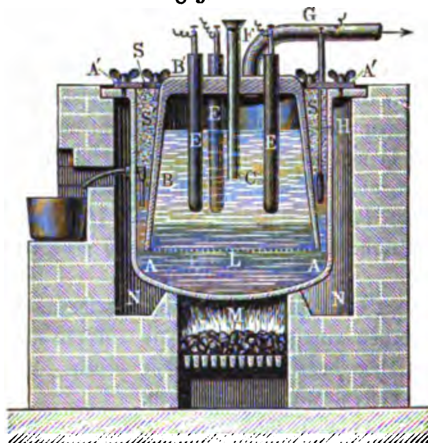
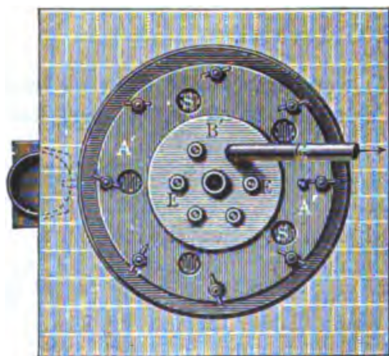


Fig. 220.



Bei der Ausführung des Verfahrens wird zunächst A hinreichend hoch mit geschmolzenem Blei gefüllt, die Glocke B eingesetzt und Chlorblei durch F als

Pulver oder geschmolzen eingeführt, bis das äußere Bleiniveau die normale Höhe erreicht hat; auch wird Kohlenpulver oder Sand durch *S* eingeführt. Sowie das flüssige Blei durch *D* abfließt, wird durch *F* mehr Chlorblei nachgefüllt, um das Niveau möglichst gleich zu halten. (Diese Elektrode ist als Nr. 73364 besonders patentirt; vergl. Cap. 30.)

Durch ein Zusatzpatent Nr. 77907 verbessert Lyte das beschriebene Verfahren dadurch, daß vor Beginn der Elektrolyse die Luft aus dem Apparate durch Chlor oder Stickstoff verdrängt wird, um den schädlichen Einfluß des Sauerstoffs auf die Anodenkohle auszuschließen (Engl. Pat. Nr. 7264, 1893).

Das nöthige Chlorblei kann auf verschiedene Weise beschafft werden. Nach Lyte's Patent Nr. 72804 geschieht es durch Zersetzung von Bleisulfat mit einer kochenden starken Lösung von Chlormagnesium und Chlornatrium, Abscheidung des meisten Chlorbleies durch Abkühlung, Ausfällung des vorhandenen Silbers durch Zink, Abscheidung des Alkalisulfats durch weitere Abkühlung und schließlich des noch vorhandenen Bleies durch nochmaligen Zusatz von Alkalichlorid rc. Nach seinem englischen Patente Nr. 4068, 1891 soll man Bleioxyd durch Salzsäure oder Ammoniumchlorid in Chlorblei umsetzen; ähnlich Nr. 7264, 1893.

Nach Lyte's englischen Patenten Nr. 17745 und 21464 von 1891 soll man das Chlorblei durch Zersetzung von Bleinitrat mit Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid erhalten, und aus dem Calcium- oder Magnesiumnitrat die Salpetersäure durch Erhitzen regeneriren. Oder man stellt das Chlorblei durch Salzsäure aus Bleioxyd oder Bleinitrat dar, wobei im letzteren Falle freie Salpetersäure entsteht. In allen Fällen wird aus den Bleinitratlösungen zuerst das Silber durch Zusatz von fein vertheiltem Blei ausgefällt.

Lyte's deutsches Patent Nr. 75781 stimmt im Wesentlichen mit seinen englischen Patenten von 1891 und betrifft die Aufarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlaugen aus der Ammoniaksoda- und Kalifabrikation durch Umsetzung mit Bleinitrat zu Chlorblei und dem Nitrat des Erdalkali-Metalles, das dann durch Erhitzen in das Erdalkali und Salpetersäure gespalten wird. Das Magnesiumchlorid kann auch durch Umsetzung aus Calciumchlorid mit Magnesia im Kohlensäurestrome, nach der Reaction von Schaffner und Helbig, erhalten werden. Das von Calciumnitrat nach dem Abfiltriren des ausgefallenen Chlorbleies noch in Lösung zurückgehaltene Chlorblei soll durch leichtes Ansäuern mit Salzsäure oder Salpetersäure fast vollständig ausgefällt werden; die im ersteren Falle entstehende kleine Menge Chlor wirkt bei der späteren Verwendung der Salpetersäure zur Auflösung von Bleiglätte günstig, indem das Silber dadurch ausgefällt wird. Das Chlorblei kann aber auch durch Kalkmilch u. dgl. als Oxychlorid, oder durch Schwefelcalcium als Schwefelblei ausgefällt werden. Das Calcium-, bezw. Magnesiumnitrat wird schon durch Glühen bei schwacher Rothgluth zersetzt; die Dämpfe werden in bekannter Weise durch Luft und Wasser zu Salpetersäure regenerirt. Etwa unzersetzt gebliebenes Nitrat wird aus dem Rückstande durch Wasser ausgelaugt. Die gewonnene Salpetersäure wird zur Auflösung von Bleioxyd (Massicot) gebraucht, das entweder durch Oxydation des bei der Elektrolyse von Chlorblei erhaltenen metallischen Bleies gewonnen wird, oder aber aus Kaufblei. Im letzteren

Falle ist die Lösung silberhaltig und wird vor Zusatz des Calciumchlorids durch Zusatz von fein vertheiltem (schwammförmigem) Blei entsilbert, was gerade auf diesem Wege äußerst leicht und billig von Statten geht. Das Chlorblei wird dann wie oben beschrieben ausgefällt, gewaschen, getrocknet und elektrolysirt. Der dort beschriebene Apparat für letzteren Zweck ist durch den im Patente Nr. 74530 beschriebenen obsolet geworden.

Als hauptsächliches Verfahren für Darstellung des Chlorbleies ist dasjenige zu bezeichnen, welches in den deutschen Patenten von F. M. Lyte (Nr. 61621, 64542 und 74538), und von Lyte und Lunge Nr. 74487 (Engl. Pat. Nr. 5352, 1891; Nr. 8692, 1891; Nr. 13654 und Nr. 13655, 1893) beschrieben ist (S. 231), und welches auf folgenden Complex von Operationen herauskommt. Natriumnitrat wird mit Eisenoxyd erhitzt und aus dem Rückstande Aetznatron und wieder Eisenoxyd (theilweise in Form von Polirroth) erhalten. Die Dämpfe werden zu Salpetersäure condensirt und darin Bleioxyd aufgelöst. Das Bleinitrat wird mit Chlornatrium in Chlorblei und Natriumnitrat umgesetzt; das meiste Chlorblei krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung heraus, das übrige wird durch Kalk, Soda oder Bleioxyd als basisches Chlorblei ausgefällt. Das Chlorblei kommt dann nach dem S. 615 beschriebenen Verfahren zur Elektrolyse und liefert dabei Chlor und metallisches Blei, das zu Glätte oxydirt und wieder in der Salpetersäure aufgelöst wird, die man aus dem entstandenen Natriumnitrat durch Glühen mit Eisenoxyd wie oben darstellt.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens müssen wir folgende Constanten für Chlorblei im Auge behalten: Schmelzpunkt etwa 500° (verschiedene Autoren geben 485 bis 510° an); Siedepunkt nach Carnelley und Williams (Journ. Chem. Soc. 35, 564a; 37, 126) zwischen 861 und 954°; specif. Gew. 5,8; im geschmolzenen Zustande ist es ein ausgezeichneter Leiter für Elektricität, nämlich bei 510°: 22500×10^{-7}, bei 580°: 30000×10^{-7}, ausgedrückt in Quecksilbereinheiten (metallisches Blei schmilzt bei 326° und siedet zwischen 1090 und 1450°). Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Chlorblei fand Lorenz (Zeitschr. f. Elektrochemie II, 333) je nach der Stromstärke zwischen 1,1 und 0,1 Volt.

Achtundzwanzigstes Capitel.

Chlor aus Salzsäure; Bleichflüssigkeiten.

V. Elektrolytische Darstellung von Chlor aus Salzsäure und umgekehrt.

Geisenberger (Engl. Pat. Nr. 3104, 1883, das jedoch nur vorläufigen Schutz bekam) will einen Strom durch Einwirkung von Salzsäure auf paarweise gestellte Platten von Zink und Kohle erzeugen, und mittelst dieses Stromes in einem zweiten Gefäße das im ersten erzeugte Chlorzink in Chlor und metallisches Zink zerlegen.

Hoepfner (Engl. Pat. Nr. 19375, 1891) macht Chlor aus Salzsäure, oder aus einem Gemisch eines Chlorids mit Schwefelsäure. Die Lösung circulirt in dem elektrolytischen Apparate und wird immer wieder durch Zusatz von wässeriger oder Einblasen von gasförmiger Salzsäure auf dieselbe Stärke gebracht. Das Verfahren eignet sich besonders zur Gewinnung des Chlors aus Chlorcalciumlaugen vom Weldon- oder Ammoniaksodaverfahren, das man mit Schwefelsäure zersetzt, worauf die gewonnene Lösung von Salzsäure elektrolysirt wird. Als Diaphragmen verwendet er Nitro-Pergament, das von Chlor nicht angegriffen wird, aber der Reduction in Gegenwart von Alkali an der Kathode nicht Widerstand leistet; daher wird ein zweites, nicht nitrirtes Pergamentpapier als Diaphragma nächst der Kathode angewendet.

Kellner will (Engl. Pat. Nr. 20060, 1891) Chlor aus heißer Salzsäure neben Wasserstoff in einem Apparate aus säurefestem Material machen, bestehend aus über einander gestellten Behältern, die durch Rippen in Längszellen getheilt sind und horizontale Elektroden enthalten. Die Salzsäure soll von oben nach unten durch alle Abtheilungen hindurchfließen, und soll dabei durch indirecten Dampf mittelst einer Bleischlange erhitzt werden. [Diese Vorschrift charakterisirt das Verfahren als technisch undurchführbar, da eine Bleischlange von der heißen Salzsäure in kürzester Zeit aufgelöst werden würde.]

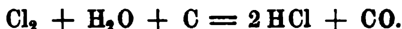
Theoretische Untersuchungen über die Darstellung von Chlor aus Salzsäure giebt Oettel (Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, S. 57). Er zeigt, daß die besten Resultate, also die geringste Reduction von Cl durch H, bei großer Stromdichte an der Kathode und bei Verringerung der Löslichkeit des Chlors in der Säure durch Zufügung von verschiedenen Salzen erreicht werden; man kann dann 92 bis 98 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Knorre und Päckert (Deutsch. Pat. Nr. 83565) bewirken die Zersetzung von verdünnter Salzsäure unter ebenso günstigen Umständen wie von concentrirter Säure, indem man ein Chlorid zusetzt, z. B. zu 1 Liter 7 procentiger Salzsäure 160 g NaCl. Dann kann man aus der Salzsäure anfangs 98 Proc., zuletzt noch 85 Proc. der theoretischen Menge des Chlors in Freiheit setzen und alle Salzsäure bis auf Spuren zersetzen, während das NaCl bis dahin unverändert bleibt. Die rückständige Lösung von NaCl wird von Neuem zur Absorption von HCl gebraucht. Als Elektroden dienen Kohlenplatten; Diaphragmen sind nicht erforderlich.

Die Darstellung von Chlor aus Salzsäure auf elektrolytischem Wege soll thatsächlich ausgeübt werden; doch geschieht dies bisher jedenfalls noch nicht in umfangreichem Maßstabe.

Die Umwandlung von durch Elektrolyse gewonnenem freiem Chlor in Salzsäure ist eine Aufgabe, welche bis auf die neueste Zeit keinerlei technisches Interesse hätte beanspruchen können. Es ist aber doch die Möglichkeit nicht ganz zu leugnen, daß bei weiterer Ausbildung der elektrolytischen Methoden die Werthe von Salzsäure und Chlor eine vollkommene Verschiebung erfahren, und daß die Darstellung von Salzsäure aus freiem Chlor, die ja heute noch technisch vollkommen widersinnig ist, doch rentabel werden könnte. Zweifelsohne würden dann Mittel gefunden werden, um Chlor und Wasserstoff ohne Er-

plosionsgefahr mit einander zu verbinden. In diesem Sinne ist auch eine Untersuchung von Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 74) von Interesse, worin gezeigt wird, daß ein Gemisch von Chlor und Wasserdampf beim Durchgang durch eine mit Holzkohlen gefüllte, zur Dunkelrothgluth erhitzte Porcellanröhre sofort und quantitativ in ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd umgewandelt wird:



$$Cl_2 + H_2O + C = 2\,HCl + CO.$$

Wenn das HCl mit Wasser ausgewaschen wird, hinterbleibt fast reines Kohlenoxyd, welches man zum Heizen des Apparates anwenden kann. Lorenz hat dieses Verfahren auch patentirt (Engl. Pat. Nr. 25073, 1894).

VI. Darstellung von Bleichflüssigkeiten durch Elektrolyse von Chloriden.

Nach Chem. Ind. 1893, S. 129, bleichte schon 1820 Brand Calico auf elektrischem Wege zwischen zwei Platinplatten. Dies war jedenfalls ein im kleinsten Maßstabe angestellter Versuch, der mindestens 60 Jahre vor der Zeit kam, wo ein solches Verfahren die entfernteste Aussicht auf praktische Durchführung haben konnte.

Hermite hat eines der ersten Patente für ein Verfahren zur elektrolytischen Bleiche mit Chlor aus Chlormagnesium oder Chlorcalcium genommen. Die englischen Patente sind Nr. 5160, 1883 und Nr. 13929, 1884; das deutsche Patent Nr. 34549. Man soll die besten Ergebnisse mit Lösungen von $MgCl_2$ vom specif. Gew. 1,125, oder von $CaCl_2$ vom specif. Gew. 1,190 bekommen, wobei sich diese Lösungen durch den Bleichproceß immer wieder regeneriren. Die Kathoden bestehen aus Zink, die Anoden aus Platin. Man brauche nur ein Neuntel des sonst zum Bleichen nöthigen Chlors. Seine dafür gegebenen Zersetzungsgleichungen sind höchst zweifelhafter Natur und lohnen nicht die Wiedergabe. Das englische Patent 3957, 1886 (S. 599), bei dem eine Quecksilber-Kathode angewendet wird, scheint nicht zur praktischen Ausführung gekommen zu sein. Im Patente Nr. 14673, 1886 und Nr. 1993, 1887 beschreiben Hermite, Paterson und Cooper einen Trog mit durchlochter Scheidewand, mit Elektroden aus Zink und Platin, und einem Schrauben-Propeller, der die Lösung fortwährend in Circulation hält und gegen die Elektroden treibt. Das Zink wird durch mechanisch bewegte Messer fortwährend abgekratzt, um Ansätze zu verhindern.

Ein weiteres Patent von Hermite, Paterson und Cooper (Deutsch. Pat. Nr. 49851) empfiehlt zum Bleichen durch Elektrolyse eine Lösung von 1 Thl. $MgCl_2$ und 4 Thle. Steinsalz von 1,03 specif. Gew. oder eine 5- bis 6proc. Carnallitlösung, der man etwas Magnesia zusetzen soll, um das Bad immer alkalisch zu halten.

Croß und Bevan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 170) machten einen sehr günstigen Bericht über Hermite's Verfahren, wobei sie die Behauptung aufstellten, daß die Bleichwirkung der elektrolysirten Lösung von Magnesium-

chlorid (mit dem in der Praxis stets gearbeitet wird) im Verhältniß von 5 : 3 größer sei als die einer Chlorkalklösung von gleichem Oxydationstiter gegenüber arseniger Säure; ferner, daß die Oxydationswirkung (Bildung von freiem Sauerstoff) größer sei, als sich aus Faraday's Gesetz berechnet. [Das erstere erklärt sich vermuthlich einfach daraus, daß Magnesiumhypochlorit von gewisser Darstellungsart viel weniger stabil ist und schneller bleichend wirkt als Calciumhypochlorit, wie wir S. 433 gesehen haben; das letztere dürfte wohl auf Unsicherheit der Messungen herauskommen, um so mehr, als der Unterschied nicht sehr groß ist.] Für die Concentration der Chlormagnesiumlösung fanden sie $2^1/_2$ Proc. $MgCl_2$ als das beste Verhältniß. Die Kosten des Verfahrens berechnen sie wie folgt. Als Minimalausbeute an bleichendem Chlor fanden sie 1,25 g pro Ampère-Stunde bei 5 *V*-Spannung, und sie rechnen für 100 kg Chlor = 300 kg Chlorkalk pro Stunde 570 Pfst. Da nun dieses Chlor im Verhältniß zu dem des Chlorkalks wie 5 : 3 bleicht, so erhält man mit 570 Pfst. das Aequivalent von 500 kg Chlorkalk pro Stunde, oder mit 50 Pfst. 1000 kg in 24 Stunden. Rechnet man die Kosten einer Pferdestärke zu 9 Pfd. Strl. im Jahre, bei 300 Arbeitstagen, so kommt man auf 1 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D. als Aequivalent einer Tonne Chlorkalk für mit Dampfkraft erzeugte Elektricität. Hierzu fügen sie dann noch 1 Pfd. Strl. für Zinsen und Amortisation, also zusammen 2 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D. [rechnen aber nichts für anderweitige Kosten].

Croß und Bevan's Aufsatz erfuhr einen starken Angriff durch Armstrong (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 246), und namentlich durch Hurter (Ebend. 337), der auf Grund von eigenen Versuchen und Analysen ihre Resultate als durchaus irrig und ganz unmöglich hinstellte. Als Kosten für das elektrolytische Aequivalent an Chlorkalk rechnet er, statt 2 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D., vielmehr 22 bis 42 Pfd. Strl. heraus.

Hierauf antworteten Croß und Bevan (Ebend. 1888, p. 292) mit einer langen Reihe von Laboratoriumsversuchen, sowie mit Bleichversuchen in größerem Maßstabe, die im schärfsten Widerspruche zu den Behauptungen und Resultaten von Hurter stehen, und Hurter replicirt von Neuem (Ebend. 726), wobei er einige kleinere Widersprüche aufklärt, aber im Großen und Ganzen konnte man aus diesen Discussionen nicht erkennen, worin die ungeheure Abweichung in der Werthschätzung des Hermite-Processes lag, der nach Berichten aus Amerika damals in vollem günstigen Betriebe in einer dortigen Papierfabrik war. Freilich stellte die englische Fabrik, in der die so schönen ersten Resultate erzielt worden waren, das Verfahren wieder ein und verkaufte die Apparate als altes Eisen, aber es bahnte sich doch wieder an anderen Orten einen Weg, wie aus folgender Notiz hervorgeht, aus der geschlossen werden kann, daß man jetzt nicht mehr mit Magnesiumchlorid, sondern mit Kochsalz arbeitet.

Hermite's Verfahren wird nach der Papier-Ztg. 1894, S. 427 (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 563) in der Sulfatzellstofffabrik in Stjernfors bei Uddeholm (Schweden) angewendet, wo man seit vier Jahren täglich 1750 kg bleicht. Für je 100 kg Zellstoff zersetzt man 11 kg Kochsalz; im Ganzen dienen 75 Pfd. Wasserkraft für die Dynamos. Obwohl man doppelt so viel Kraft verbraucht, als Hermite angiebt, kommt die Bleiche doch dort viel billiger als mit

Oberflächenhaut zerrissen würde, wobei das Amalgam sich oxydiren würde. Wenn das Kathodenmetall genügend mit Amalgam beladen ist, läßt man es ablaufen und scheidet das Alkalimetall ab.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

VI. Elektrolyse von Chloriden im geschmolzenen Zustande.

Die Elektrolyse der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden im geschmolzenen Zustande ist eine der ältesten Anwendungen des elektrischen Stromes; auf diesem Wege sind von Davy, Bunsen und Anderen die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zuerst dargestellt worden. Die für diesen Zweck ausgearbeiteten technischen Methoden interessiren uns nur so weit, als die Alkalimetalle entweder gleich bei ihrer Entstehung oder unmittelbar nachher durch Wasserzersetzung in Aetzalkalien übergeführt werden sollen, was das Ziel vieler Erfinder ist, welche dabei namentlich die Stromverluste durch secundäre Leitung und Elektrolyse der gebildeten Producte (S. 556), sowie die chemische Reaction zwischen diesen Producten (S. 556) vermeiden wollen. Nach der Theorie ist allerdings die zur Zersetzung von geschmolzenen Chloriden erforderliche elektromotorische Kraft viel größer als zur Zersetzung der entsprechenden wässerigen Lösungen erforderlich ist, weil die den secundären Reactionen (z. B. $Na + H_2O = NaOH + H$) entsprechende Wärmetönung im letzteren Falle gleich von der zur Spaltung des Molecüls erforderlichen elektromotorischen Kraft in Abzug kommt. Diese Wärmetönung tritt natürlich auch bei der nach der Elektrolyse des $NaCl$ in Cl und Na außerhalb der Zelle geschehenden Umsetzung des Natriums mit Wasser auf, erscheint aber hier als fühlbare Wärme und wird in den meisten Fällen wenig oder gar nicht ausgenutzt werden können. Die Zersetzung der Alkalichloride im geschmolzenen Zustande sollte also bedeutend mehr Spannung erfordern, und demnach mehr Arbeit der Dynamomaschine, als die Zersetzung im gelösten Zustande verbrauchen, wenn man die Berechnung auf Grund der Wärmetönungen anstellt, wie dies S. 558 gezeigt worden ist. In der Praxis stellt sich aber die Spannung bei der Elektrolyse von geschmolzenen Chloriden bedeutend niedriger als die bei diesen Berechnungen erhaltene Zahl heraus. Dies erklärt sich augenscheinlich daraus, daß solche Elektrolysen natürlich nur bei sehr hohen Temperaturen, nämlich noch oberhalb des Schmelzpunktes der Chloride, vorgenommen werden können, und daß die durch äußere Heizung der Schmelzbäder hinzukommende Wärme einen Theil der Arbeit liefert. So soll z. B. bei der elektrolytischen Darstellung von Natrium aus Aetznatron nach Castner die Klemmenspannung nur 1 Volt betragen.

Im Folgenden sollen nur diejenigen Verfahren erwähnt werden, bei denen die elektrolytische Darstellung von Alkalimetallen aus deren Chloriden, und zwar wesentlich zu dem Zwecke der Umwandlung des Natriums in Natronhydrat stattfindet. Wir berücksichtigen also hier nicht die Verfahren, bei denen

das Alkalimetall als solches zum Verkauf dargestellt werden soll, unter denen dasjenige von Castner (Deutsch. Pat. Nr. 58121) den größten praktischen Erfolg gehabt hat. Castner elektrolysirt allerdings gar nicht Chlornatrium, sondern Aetznatron; das Verfahren, bei dem nur 1 Volt Spannung gebraucht wird, arbeitet zu Oldbury bei Birmingham im großen Maßstabe und angeblich ganz vorzüglich. Andere dagegen, z. B. Grabau (Deutsch. Pat. Nr. 56230) und Borchers (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 487) verwenden zu diesem Zwecke Chlornatrium; vergl. auch weiter unten.

Werdermann (Engl. Pat. Nr. 1933 und 1934, 1873) wollte durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium mittelst Kohlenanoden ein „Natriumsubchlorid“, Na_2Cl (sic), darstellen und dieses dann mit Wasser in Aetznatron und Kochsalz zersetzen:



$$Na_2Cl + H_2O = NaOH + NaCl + H.$$

Grabau (Engl. Pat. Nr. 15792, 1889) macht Natrium in folgender Weise. Man hat gefunden, daß die Thongefäße in kurzer Zeit unbrauchbar werden, jedoch nicht durch die Hitze, sondern in Folge des Durchganges des elektrischen Stromes. Er macht daher die Porcellanzellen glockenförmig mit doppelten Wänden; oben ragen sie aus dem geschmolzenen Chlorid heraus, mit einem Zwischenraum zwischen diesem und dem geschmolzenen Metall. Der Strom geht dann nicht durch das Thongefäß, sondern unten herum in das in der Glockenzelle enthaltene Metall, welches in Folge seines geringen specifischen Gewichtes darin aufsteigt. Ein Gasrohr führt oben von der Zelle in eine Vorlage, welche Petroleum in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff enthält.

Nach Grabau's englischem Patent Nr. 16060, 1890 vermeidet man die Bildung von Natriumsubchlorid bei der Elektrolyse in Rothgluth, indem man 1 Mol. KCl mit 1 Mol. NaCl mischt und auf je 3 Mol. der gemischten Chloride 1 Mol. $SrCl_2$ (besser als $CaCl_2$) zusetzt. Diese Mischung schmilzt bedeutend unter Rothgluth, so daß sich kein Subchlorid bildet. Das erzeugte Natrium enthält 3 Proc. Kalium, aber kein Strontium.

Burghardt (Engl. Pat. Nr. 12977, 1892) leitet das nach Grabau's Methode erhaltene Alkalimetall in Dampfform durch ein Rohr, in das auch Wasserdampf injicirt wird, bei solcher Temperatur, daß das Aetznatron gleich flüssig bleibt und in eiserne Trommeln zum Erstarren abfließen kann.

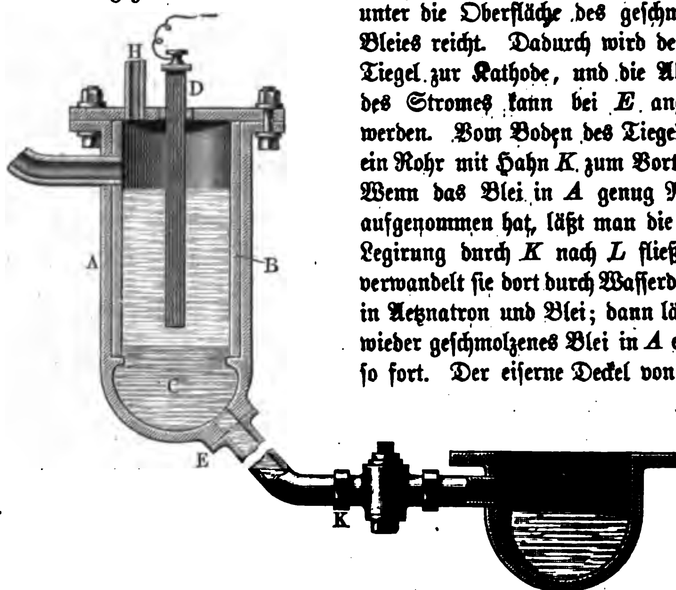
Stoerck (Deutsch. Pat. Nr. 68335) setzt dem zur Gewinnung von Alkalimetall geschmolzenen Chlorid Fluorid zu, welches an der Zersetzung nicht selbst Theil nimmt, aber diejenige des Chlorids befördert. Er beschreibt einen eigenthümlichen Apparat zur Elektrolyse, dessen Boden mit geschmolzenem Blei hydraulisch abgesperrt ist (ausführlich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 356).

Bull (Engl. Pat. Nr. 10735, 1892) schmilzt das Chlorid in einem bedeckten gußeisernen Gefäße, am besten mit Regenerativ-Gasfeuerung, in das ein mit Porcellan gefüttertes Rohr bis unterhalb des geschmolzenen Chlorids taucht und die Producte der Elektrolyse vor Wiedervereinigung schützt. Die Elektroden bestehen aus Kohlen- und Eisenstäben.

Vautin (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 448; Engl. Pat. Nr. 13568 und 20404, 1893; Deutsch. Pat. Nr. 78001) beschreibt Versuche mit der

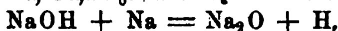
Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium, unter Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei, in dem sich das reducirte Natrium zu einer Legirung auflöst, aus der man entweder durch Destillation metallisches Natrium oder durch Wasserzersetzung reines Aetznatron gewinnen kann. Er fand, daß man bei der Arbeit mit geschmolzenem Chlornatrium einerseits und einer Lösung desselben andererseits, unter ganz gleichen Umständen, in einem gleich großen Apparate, im ersteren Falle 2 *V* Spannung hatte und 4 *A* durchgehen lassen konnte, während bei der Salzlösung $3\frac{1}{2}$ *V* Spannung nöthig war und nur 1,4 *A* durchging, daß also im ersteren Falle fünfmal so viel Arbeit wie im zweiten geleistet werden konnte. Er schlägt vor, stählerne Tiegel *A* von cylindrischer Form mit halbkugeligem Boden, Fig. 218, anzuwenden; der cylindrische Theil wird durch ein Magnesiafutter *B* geschützt, das bis unter die Oberfläche des geschmolzenen Bleies reicht. Dadurch wird der ganze Tiegel zur Kathode, und die Ableitung des Stromes kann bei *E* angebracht werden. Vom Boden des Tiegels führt ein Rohr mit Hahn *K* zum Vortiegel *L*. Wenn das Blei in *A* genug Natrium aufgenommen hat, läßt man die flüssige Legirung durch *K* nach *L* fließen und verwandelt sie dort durch Wasserdampf 2c. in Aetznatron und Blei; dann läßt man wieder geschmolzenes Blei in *A* ein, und so fort. Der eiserne Deckel von *A* wird

Fig. 218.



gegen die Einwirkung von Chlor dadurch geschützt, daß man ihn in geschmolzenes Salz taucht, welches ihn beim Erstarren mit einer Kruste überzieht, die später nicht wieder auf den Schmelzpunkt des Salzes kommt. [Das ist doch äußerst zweifelhaft!] Gußeisen läßt sich nicht für den Zersetzungstiegel anwenden, weil das Salz durchschwitzen würde; eher schon, wenn man es mit Magnesia füttert; doch ist Stahl besser. Die Erhitzung kann auch durch den elektrischen Strom selbst von innen geschehen, was die Abnutzung viel geringer als bei Erhitzung von außen macht. Man läßt das Blei 10 bis 20 Proc. Na aufnehmen und behandelt dann die Legirung nach einer der folgenden Methoden. Man zerschlägt sie und bringt sie in Wasser, wodurch Aetznatron entsteht oder man schmilzt sie in einem Eisenkessel um und setzt sie der Wirkung von Wasserdampf aus, wobei geschmolzenes Aetznatron entsteht, das man oben vom Blei abschöpft; oder man verwandelt dies

in einen continuirlichen Proceß (vgl. Hulin, S. 609 u. unten). Auch kann man die Bleinatrium-Legirung durch Schmelzen mit Aetznatron in Natriumoxyd umwandeln:



$$NaOH + Na = Na_2O + H,$$

das dann zur Darstellung von Natriumsuperoxyd dienen kann; man kann sie auch zur Fabrikation von Cyanalkali, durch Schmelzen mit Ferrocyankalium, oder von metallischem Natrium (durch Destillation) verwenden. — Die nöthige Spannung ist etwas unter 2 *V*. Die Anoden werden aus Retortenkohle gemacht, die man mit heißem Zuckersyrup tränkt und wieder sorgfältig verkohlt. Sie halten dann Monate lang ohne sichtbare Abnutzung aus und werden nicht, wie gewöhnliche (poröse) Retortenkohle durch das Chlor in eine starken elektrischen Widerstand leistende Masse verwandelt.

In der Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1894, S. 250, wird angegeben, daß das Verfahren zur Elektrolyse von geschmolzenen Alkalichloriden unter Benutzung von Kathoden aus geschmolzenem Blei schon 1844 von Napier patentirt worden sei, als englisches Patent Nr. 10362, und Nr. 10684 (nicht Nr. 684, wie dort irrthümlich steht). Diese Patente reden jedoch gar nicht von der Elektrolyse von Alkalichloriden, sondern nur von derjenigen von Kupfererzen, und können mit dem Vautin'schen Verfahren nicht in Beziehung gebracht werden.

Nach dem 31. Alkali Report (1894) war das Vautin'sche Verfahren in Kearsley im halbgroßen Maßstabe probirt, aber wieder eingestellt worden.

Ein neues Patent desselben Erfinders (Engl. Pat. Nr. 10197, 1894) bezieht sich auf die Darstellung der Alkalimetalle im freien Zustande, aus der Bleilegirung durch Abdestilliren zu gewinnen.

Hulin (Deutsch. Pat. Nr. 79435) zersetzt geschmolzene Alkalichloride unter Anwendung mehrerer Anoden (?), von denen eine aus Kohle, die anderen aus einem Schwermetalle, oder aus dem Oxyde desselben mit Kohle besteht, um Legirungen des Alkalimetalls mit dem Schwermetalle zu bekommen.

Eine Legirung von Zinn und Natrium wird Ende 1895 von der Aluminiumgesellschaft in Neuhausen zu Reductionszwecken in den Handel gebracht.

Elektrolyse von Chlorblei.

Schon 1869 (Engl. Pat. Nr. 3204) wollte Crockford Chlorblei durch Elektrolyse in Chlor und Blei spalten, aber dies konnte damals noch keine praktische Bedeutung haben, die erst in neuester Zeit eingetreten ist.

F. M. Lyte wendet zur Elektrolyse von Chlorblei (Deutsch. Pat. Nr. 74530) folgenden Apparat an. Ein Gefäß *A*, Fig. 219 (a. f. S.), aus Gußeisen, das durch die Heizung *MN* von außen über den Schmelzpunkt des Chlorbleies erwärmt wird, enthält eine aus Steinzeug u. dergl. bestehende Zersetzungsglocke *B*, die mit ihrem unteren Rande in das geschmolzene Blei *L* eintaucht. Die Glocke ist zum Theil mit Chlorblei *C* gefüllt; im oberen Theile sammelt sich das entstehende Chlor an. Der Druck des flüssigen Chlorbleies *C* bewirkt, daß das Bleiniveau außerhalb der Zelle höher als innerhalb steht; der Ueberschuß des immer neu entstehenden Bleies wird durch den Ueberlauf *D* abgeleitet. *E* sind die Kohlenanoden, welche durch den Deckel von *B* hindurchgehen und in das

geschmolzene Chlorid C beinahe bis an die Oberfläche des die Kathode bildenden Bleies L eintauchen. F ist ein zum Eintragen von neuem Chlorblei dienendes Rohr, das unten durch das geschmolzene Chlorblei abgeschlossen ist. G dient zur Ableitung des Chlors. Der eiserne Deckel A' hält die Glocke B innerhalb des Gefäßes A; B paßt genau in eine Oeffnung von A', und rings herum sind kleine Oeffnungen S, um den Raum S' um den oberen Theil der Glocke herum mit gepulverter Kohle, Sand u. dergl. füllen zu können. Diese Materialien schwimmen auf dem Blei außerhalb der Glocke und verhüten Oxydation des Bleies und Wärmestrahlung. Da die Glocke B nur den durch den oberen Theil des flüssigen Chlorids ausgeübten Druck auszuhalten hat, so braucht sie keine große Wandstärke zu haben und kann aus beliebigem, gegenüber der Hitze und dem Chlor beständigen Material, wie Thon oder Graphit, bestehen. Die Dichtungen zwischen dem Zellendeckel und den Anoden und Röhren werden durch Asbest-Wasserglas-Kitt luftdicht gemacht. Wenn B aus Graphit oder anderem leitenden Material angefertigt ist, so müssen die Anoden isolirt eingesetzt werden. Da das Gefäß A nicht dem Einfluß des Chlors ausgesetzt ist, so kann es aus Gußeisen bestehen; die elektrische Verbindung wird dann entweder durch eine verzinnte, in das Kathodenblei eintauchende Eisenstange H hergestellt, oder durch das Gefäß A selbst, das behufs guten Contactes mit dem Blei inwendig verzinnt ist. Das Ueberlaufrohr D ragt inwendig etwas nach abwärts, um nicht durch Sand verstopft zu werden. Die Anoden E sind röhrenförmige Kohlen, an ihren Enden verschlossen und äußerlich abgerundet. Sie enthalten einen Metallkern oder ein schmelzbares Metall oder Legirung, deren Schmelzpunkt unter dem des Bleies liegt; in diesen Kern ragt eine Stange von den Klemmen aus derartig hinein, daß ein guter elektrischer Contact gebildet wird, ohne daß die Kohle durch die Ausdehnung des Metalles beim Erhitzen mechanisch beansprucht wird.

Fig. 219.

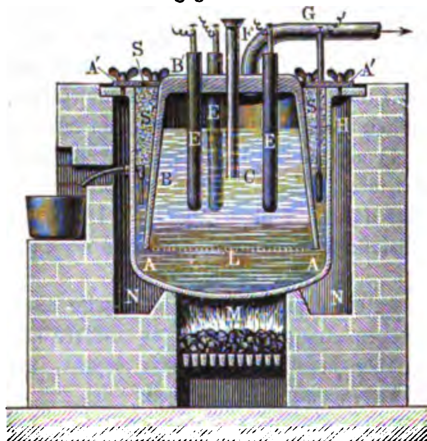
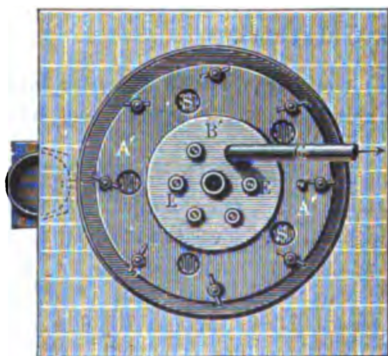


Fig. 220.



Bei der Ausführung des Verfahrens wird zunächst A hinreichend hoch mit geschmolzenem Blei gefüllt, die Glocke B eingesetzt und Chlorblei durch F als

Pulver oder geschmolzen eingeführt, bis das äußere Bleiniveau die normale Höhe erreicht hat; auch wird Kohlenpulver oder Sand durch *S* eingeführt. Sowie das flüssige Blei durch *D* abfließt, wird durch *F* mehr Chlorblei nachgefüllt, um das Niveau möglichst gleich zu halten. (Diese Elektrode ist als Nr. 73364 besonders patentirt; vergl. Cap. 30.)

Durch ein Zusatzpatent Nr. 77907 verbessert Lyte das beschriebene Verfahren dadurch, daß vor Beginn der Elektrolyse die Luft aus dem Apparate durch Chlor oder Stickstoff verdrängt wird, um den schädlichen Einfluß des Sauerstoffs auf die Anodenkohle auszuschließen (Engl. Pat. Nr. 7264, 1893).

Das nöthige Chlorblei kann auf verschiedene Weise beschafft werden. Nach Lyte's Patent Nr. 72804 geschieht es durch Zersetzung von Bleisulfat mit einer kochenden starken Lösung von Chlormagnesium und Chlornatrium, Abscheidung des meisten Chlorbleies durch Abkühlung, Ausfällung des vorhandenen Silbers durch Zink, Abscheidung des Alkalisulfats durch weitere Abkühlung und schließlich des noch vorhandenen Bleies durch nochmaligen Zusatz von Alkalichlorid ꝛc. Nach seinem englischen Patente Nr. 4068, 1891 soll man Bleioxyd durch Salzsäure oder Ammoniumchlorid in Chlorblei umsetzen; ähnlich Nr. 7264, 1893.

Nach Lyte's englischen Patenten Nr. 17745 und 21464 von 1891 soll man das Chlorblei durch Zersetzung von Bleinitrat mit Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid erhalten, und aus dem Calcium- oder Magnesiumnitrat die Salpetersäure durch Erhitzen regeneriren. Oder man stellt das Chlorblei durch Salzsäure aus Bleioxyd oder Bleinitrat dar, wobei im letzteren Falle freie Salpetersäure entsteht. In allen Fällen wird aus den Bleinitratlösungen zuerst das Silber durch Zusatz von fein vertheiltem Blei ausgefällt.

Lyte's deutsches Patent Nr. 75781 stimmt im Wesentlichen mit seinen englischen Patenten von 1891 und betrifft die Aufarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlaugen aus der Ammoniaksoda- und Kalifabrikation durch Umsetzung mit Bleinitrat zu Chlorblei und dem Nitrat des Erdalkali-Metalles, das dann durch Erhitzen in das Erdalkali und Salpetersäure gespalten wird. Das Magnesiumchlorid kann auch durch Umsetzung aus Calciumchlorid mit Magnesia im Kohlensäurestrome, nach der Reaction von Schaffner und Helbig, erhalten werden. Das von Calciumnitrat nach dem Abfiltriren des ausgefallenen Chlorbleies noch in Lösung zurückgehaltene Chlorblei soll durch leichtes Ansäuern mit Salzsäure oder Salpetersäure fast vollständig ausgefällt werden; die im ersteren Falle entstehende kleine Menge Chlor wirkt bei der späteren Verwendung der Salpetersäure zur Auflösung von Bleiglätte günstig, indem das Silber dadurch ausgefällt wird. Das Chlorblei kann aber auch durch Kalkmilch u. dgl. als Oxychlorid, oder durch Schwefelcalcium als Schwefelblei ausgefällt werden. Das Calcium-, bezw. Magnesiumnitrat wird schon durch Glühen bei schwacher Rothgluth zersetzt; die Dämpfe werden in bekannter Weise durch Luft und Wasser zu Salpetersäure regenerirt. Etwa unzersetzt gebliebenes Nitrat wird aus dem Rückstande durch Wasser ausgelaugt. Die gewonnene Salpetersäure wird zur Auflösung von Bleioxyd (Massicot) gebraucht, das entweder durch Oxydation des bei der Elektrolyse von Chlorblei erhaltenen metallischen Bleies gewonnen wird, oder aber aus Kaufblei. Im letzteren

Falle ist die Lösung silberhaltig und wird vor Zusatz des Calciumchlorids durch Zusatz von fein vertheiltem (schwammförmigem) Blei entsilbert, was gerade auf diesem Wege äußerst leicht und billig von Statten geht. Das Chlorblei wird dann wie oben beschrieben ausgefällt, gewaschen, getrocknet und elektrolysirt. Der dort beschriebene Apparat für letzteren Zweck ist durch den im Patente Nr. 74530 beschriebenen obsolet geworden.

Als hauptsächliches Verfahren für Darstellung des Chlorbleies ist dasjenige zu bezeichnen, welches in den deutschen Patenten von F. M. Lyte (Nr. 61621, 64542 und 74538), und von Lyte und Lunge Nr. 74487 (Engl. Pat. Nr. 5352, 1891; Nr. 8692, 1891; Nr. 13654 und Nr. 13655, 1893) beschrieben ist (S. 231), und welches auf folgenden Complex von Operationen herauskommt. Natriumnitrat wird mit Eisenoxyd erhitzt und aus dem Rückstande Aetznatron und wieder Eisenoxyd (theilweise in Form von Polirroth) erhalten. Die Dämpfe werden zu Salpetersäure condensirt und darin Bleioxyd aufgelöst. Das Bleinitrat wird mit Chlornatrium in Chlorblei und Natriumnitrat umgesetzt; das meiste Chlorblei krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung heraus, das übrige wird durch Kalk, Soda oder Bleioxyd als basisches Chlorblei ausgefällt. Das Chlorblei kommt dann nach dem S. 615 beschriebenen Verfahren zur Elektrolyse und liefert dabei Chlor und metallisches Blei, das zu Glätte oxydirt und wieder in der Salpetersäure aufgelöst wird, die man aus dem entstandenen Natriumnitrat durch Glühen mit Eisenoxyd wie oben darstellt.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens müssen wir folgende Constanten für Chlorblei im Auge behalten: Schmelzpunkt etwa 500° (verschiedene Autoren geben 485 bis 510° an); Siedepunkt nach Carnelley und Williams (Journ. Chem. Soc. 35, 564a; 37, 126) zwischen 861 und 954°; specif. Gew. 5,8; im geschmolzenen Zustande ist es ein ausgezeichneter Leiter für Elektricität, nämlich bei 510°: 22500×10^{-7}, bei 580°: 30000×10^{-7}, ausgedrückt in Quecksilbereinheiten (metallisches Blei schmilzt bei 326° und siedet zwischen 1090 und 1450°). Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Chlorblei fand Lorenz (Zeitschr. f. Elektrochemie II, 333) je nach der Stromstärke zwischen 1,1 und 0,1 Volt.

Achtundzwanzigstes Capitel.

Chlor aus Salzsäure; Bleichflüssigkeiten.

V. Elektrolytische Darstellung von Chlor aus Salzsäure und umgekehrt.

Geisenberger (Engl. Pat. Nr. 3104, 1883, das jedoch nur vorläufigen Schutz bekam) will einen Strom durch Einwirkung von Salzsäure auf paarweise gestellte Platten von Zink und Kohle erzeugen, und mittelst dieses Stromes in einem zweiten Gefäße das im ersten erzeugte Chlorzink in Chlor und metallisches Zink zerlegen.

Hoepfner (Engl. Pat. Nr. 19375, 1891) macht Chlor aus Salzsäure, oder aus einem Gemisch eines Chlorids mit Schwefelsäure. Die Lösung circulirt in dem elektrolytischen Apparate und wird immer wieder durch Zusatz von wässeriger oder Einblasen von gasförmiger Salzsäure auf dieselbe Stärke gebracht. Das Verfahren eignet sich besonders zur Gewinnung des Chlors aus Chlorcalciumlaugen vom Weldon- oder Ammoniaksodaverfahren, das man mit Schwefelsäure zersetzt, worauf die gewonnene Lösung von Salzsäure elektrolysirt wird. Als Diaphragmen verwendet er Nitro-Pergament, das von Chlor nicht angegriffen wird, aber der Reduction in Gegenwart von Alkali an der Kathode nicht Widerstand leistet; daher wird ein zweites, nicht nitrirtes Pergamentpapier als Diaphragma nächst der Kathode angewendet.

Kellner will (Engl. Pat. Nr. 20060, 1891) Chlor aus heißer Salzsäure neben Wasserstoff in einem Apparate aus säurefestem Material machen, bestehend aus über einander gestellten Behältern, die durch Rippen in Längszellen getheilt sind und horizontale Elektroden enthalten. Die Salzsäure soll von oben nach unten durch alle Abtheilungen hindurchfließen, und soll dabei durch indirecten Dampf mittelst einer Bleischlange erhitzt werden. [Diese Vorschrift charakterisirt das Verfahren als technisch undurchführbar, da eine Bleischlange von der heißen Salzsäure in kürzester Zeit aufgelöst werden würde.]

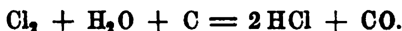
Theoretische Untersuchungen über die Darstellung von Chlor aus Salzsäure giebt Oettel (Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, S. 57). Er zeigt, daß die besten Resultate, also die geringste Reduction von Cl durch H, bei großer Strombichte an der Kathode und bei Verringerung der Löslichkeit des Chlors in der Säure durch Zufügung von verschiedenen Salzen erreicht werden; man kann dann 92 bis 98 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Knorre und Päckert (Deutsch. Pat. Nr. 83565) bewirken die Zersetzung von verdünnter Salzsäure unter ebenso günstigen Umständen wie von concentrirter Säure, indem man ein Chlorid zusetzt, z. B. zu 1 Liter 7 procentiger Salzsäure 160 g NaCl. Dann kann man aus der Salzsäure anfangs 98 Proc., zuletzt noch 85 Proc. der theoretischen Menge des Chlors in Freiheit setzen und alle Salzsäure bis auf Spuren zersetzen, während das NaCl bis dahin unverändert bleibt. Die rückständige Lösung von NaCl wird von Neuem zur Absorption von HCl gebraucht. Als Elektroden dienen Kohlenplatten; Diaphragmen sind nicht erforderlich.

Die Darstellung von Chlor aus Salzsäure auf elektrolytischem Wege soll thatsächlich ausgeübt werden; doch geschieht dies bisher jedenfalls noch nicht in umfangreichem Maßstabe.

Die Umwandlung von durch Elektrolyse gewonnenem freiem Chlor in Salzsäure ist eine Aufgabe, welche bis auf die neueste Zeit keinerlei technisches Interesse hätte beanspruchen können. Es ist aber doch die Möglichkeit nicht ganz zu leugnen, daß bei weiterer Ausbildung der elektrolytischen Methoden die Werthe von Salzsäure und Chlor eine vollkommene Verschiebung erfahren, und daß die Darstellung von Salzsäure aus freiem Chlor, die ja heute noch technisch vollkommen widersinnig ist, doch rentabel werden könnte. Zweifelsohne würden dann Mittel gefunden werden, um Chlor und Wasserstoff ohne Er-

plosionsgefahr mit einander zu verbinden. In diesem Sinne ist auch eine Untersuchung von Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 74) von Interesse, worin gezeigt wird, daß ein Gemisch von Chlor und Wasserdampf beim Durchgang durch eine mit Holzkohlen gefüllte, zur Dunkelrothgluth erhitzte Porcellanröhre sofort und quantitativ in ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd umgewandelt wird:



$$Cl_2 + H_2O + C = 2HCl + CO.$$

Wenn das HCl mit Wasser ausgewaschen wird, hinterbleibt fast reines Kohlenoxyd, welches man zum Heizen des Apparates anwenden kann. Lorenz hat dieses Verfahren auch patentirt (Engl. Pat. Nr. 25073, 1894).

VI. Darstellung von Bleichflüssigkeiten durch Elektrolyse von Chloriden.

Nach Chem. Ind. 1893, S. 129, bleichte schon 1820 Brand Calico auf elektrischem Wege zwischen zwei Platinplatten. Dies war jedenfalls ein im kleinsten Maßstabe angestellter Versuch, der mindestens 60 Jahre vor der Zeit kam, wo ein solches Verfahren die entfernteste Aussicht auf praktische Durchführung haben konnte.

Hermite hat eines der ersten Patente für ein Verfahren zur elektrolytischen Bleiche mit Chlor aus Chlormagnesium oder Chlorcalcium genommen. Die englischen Patente sind Nr. 5160, 1883 und Nr. 13929, 1884; das deutsche Patent Nr. 34549. Man soll die besten Ergebnisse mit Lösungen von $MgCl_2$ vom specif. Gew. 1,125, oder von $CaCl_2$ vom specif. Gew. 1,190 bekommen, wobei sich diese Lösungen durch den Bleichproceß immer wieder regeneriren. Die Kathoden bestehen aus Zink, die Anoden aus Platin. Man brauche nur ein Neuntel des sonst zum Bleichen nöthigen Chlors. Seine dafür gegebenen Zersetzungsgleichungen sind höchst zweifelhafter Natur und lohnen nicht die Wiedergabe. Das englische Patent 3957, 1886 (S. 599), bei dem eine Quecksilber-Kathode angewendet wird, scheint nicht zur praktischen Ausführung gekommen zu sein. Im Patente Nr. 14673, 1886 und Nr. 1993, 1887 beschreiben Hermite, Paterson und Cooper einen Trog mit durchlochter Scheidewand, mit Elektroden aus Zink und Platin, und einem Schrauben-Propeller, der die Lösung fortwährend in Circulation hält und gegen die Elektroden treibt. Das Zink wird durch mechanisch bewegte Messer fortwährend abgekratzt, um Ansätze zu verhindern.

Ein weiteres Patent von Hermite, Paterson und Cooper (Deutsch. Pat. Nr. 49851) empfiehlt zum Bleichen durch Elektrolyse eine Lösung von 1 Thl. $MgCl_2$ und 4 Thle. Steinsalz von 1,03 specif. Gew. oder eine 5- bis 6proc. Carnallitlösung, der man etwas Magnesia zusetzen soll, um das Bad immer alkalisch zu halten.

Croß und Bevan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 170) machten einen sehr günstigen Bericht über Hermite's Verfahren, wobei sie die Behauptung aufstellten, daß die Bleichwirkung der elektrolysirten Lösung von Magnesium-

chlorid (mit dem in der Praxis stets gearbeitet wird) im Verhältniß von 5 : 3 größer sei als die einer Chlorkalklösung von gleichem Oxydationstiter gegenüber arseniger Säure; ferner, daß die Oxydationswirkung (Bildung von freiem Sauerstoff) größer sei, als sich aus Faraday's Gesetz berechnet. [Das erstere erklärt sich vermuthlich einfach daraus, daß Magnesiumhypochlorit von gewisser Darstellungsart viel weniger stabil ist und schneller bleichend wirkt als Calciumhypochlorit, wie wir S. 433 gesehen haben; das letztere dürfte wohl auf Unsicherheit der Messungen herauskommen, um so mehr, als der Unterschied nicht sehr groß ist.] Für die Concentration der Chlormagnesiumlösung fanden sie $2^1/_2$ Proc. $MgCl_2$ als das beste Verhältniß. Die Kosten des Verfahrens berechnen sie wie folgt. Als Minimalausbeute an bleichendem Chlor fanden sie 1,25 g pro Ampère-Stunde bei 5 *V*-Spannung, und sie rechnen für 100 kg Chlor = 300 kg Chlorkalk pro Stunde 570 Pfst. Da nun dieses Chlor im Verhältniß zu dem des Chlorkalks wie 5 : 3 bleicht, so erhält man mit 570 Pfst. das Aequivalent von 500 kg Chlorkalk pro Stunde, oder mit 50 Pfst. 1000 kg in 24 Stunden. Rechnet man die Kosten einer Pferdestärke zu 9 Pfd. Strl. im Jahre, bei 300 Arbeitstagen, so kommt man auf 1 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D. als Aequivalent einer Tonne Chlorkalk für mit Dampfkraft erzeugte Elektricität. Hierzu fügen sie dann noch 1 Pfd. Strl. für Zinsen und Amortisation, also zusammen 2 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D. [rechnen aber nichts für anderweitige Kosten].

Croß und Bevan's Aufsatz erfuhr einen starken Angriff durch Armstrong (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 246), und namentlich durch Hurter (Ebend. 337), der auf Grund von eigenen Versuchen und Analysen ihre Resultate als durchaus irrig und ganz unmöglich hinstellte. Als Kosten für das elektrolytische Aequivalent an Chlorkalk rechnet er, statt 2 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D., vielmehr 22 bis 42 Pfd. Strl. heraus.

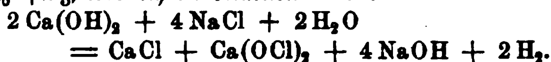
Hierauf antworteten Croß und Bevan (Ebend. 1888, p. 292) mit einer langen Reihe von Laboratoriumsversuchen, sowie mit Bleichversuchen in größerem Maßstabe, die im schärfsten Widerspruche zu den Behauptungen und Resultaten von Hurter stehen, und Hurter replicirt von Neuem (Ebend. 726), wobei er einige kleinere Widersprüche aufklärt, aber im Großen und Ganzen konnte man aus diesen Discussionen nicht erkennen, worin die ungeheure Abweichung in der Werthschätzung des Hermite-Processes lag, der nach Berichten aus Amerika damals in vollem günstigen Betriebe in einer dortigen Papierfabrik war. Freilich stellte die englische Fabrik, in der die so schönen ersten Resultate erzielt worden waren, das Verfahren wieder ein und verkaufte die Apparate als altes Eisen, aber es bahnte sich doch wieder an anderen Orten einen Weg, wie aus folgender Notiz hervorgeht, aus der geschlossen werden kann, daß man jetzt nicht mehr mit Magnesiumchlorid, sondern mit Kochsalz arbeitet.

Hermite's Verfahren wird nach der Papier-Ztg. 1894, S. 427 (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 563) in der Sulfatzellstofffabrik in Stjernfors bei Uddeholm (Schweden) angewendet, wo man seit vier Jahren täglich 1750 kg bleicht. Für je 100 kg Zellstoff zersetzt man 11 kg Kochsalz; im Ganzen dienen 75 Pfd. Wasserkraft für die Dynamos. Obwohl man doppelt so viel Kraft verbraucht, als Hermite angiebt, kommt die Bleiche doch dort viel billiger als mit

Chlorkalk zu stehen. Nach einer Angabe von Croß und Bevan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 964) war damals das Hermite-Verfahren, dessen äußerste Absurdität Hurter nachgewiesen zu haben glaubte, auf dem Continent von Europa in vollster Thätigkeit, und ersetzte einen Verbrauch von 3000 Tonnen Chlorkalk im Jahre. Eine Beschreibung der Anwendung desselben für Papierfabrikation in Cardiff findet sich in Fischer's Jahresber. 1889, S. 1175.

Auf die Vorschläge von Hermite über Anwendung der Elektrolyse von Meerwasser, oder von künstlichen Gemischen von Natrium- und Magnesiumchlorid, behufs Desinfection von Sielwässern ꝛc., wobei das Wirksame die Erzeugung von Chlor ist, kann hier nicht ausführlicher eingegangen werden. Es sei nur hingewiesen auf die Beschreibungen des Processes in der Zeitschr. f. Elektrochemie, II (1895/96), S. 68 u. 88; ferner auf den Bericht von Roscoe und Lunt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 224).

Stepanow (Deutsch. Pat. Nr. 61 708) verwendet eine mit Kalk versetzte Kochsalzlösung, wodurch die Reaction eintritt:



$$2\,Ca(OH)_2 + 4\,NaCl + 2\,H_2O$$
$$= CaCl + Ca(OCl)_2 + 4\,NaOH + 2\,H_2.$$

Die Hälfte des gebildeten Aetznatrons setzt sich mit dem Chlorcalcium zu Chlornatrium und ausfallendem Kalkhydrat um; die andere Hälfte bleibt gelöst. Sein Apparat besteht aus vielen Bleikasten, die an einem schrägen Rahmen terrassenförmig aufgehängt sind und von der zu elektrolysirenden Flüssigkeit nach einander durchströmt werden; diese dienen als Kathoden, während die Anoden aus Platinblättern bestehen.

Kellner (Engl. Pat. Nr. 10 200, 1892) stellt Bleichflüssigkeit dadurch her, daß er die durch Elektrolyse erhaltenen Jonen außerhalb des Apparates wieder zusammenbringt. Er läßt das Chlorgas in den Boden eines Absorptionsthurmes eintreten, in dem die von dem Kathodenraume kommende alkalische Flüssigkeit heruntertropft, nachdem sie in einem Rührgefäße durch heftige Bewegung von dem mitgeführten Wasserstoff befreit worden ist.

Nach einem anderen Patente (deutsch Nr. 76 115) verfährt Kellner wie folgt. Ein Trog *A* (Fig. 221 bis 223) ist durch einen Deckel *B* geschlossen und an zwei gegenüberliegenden Seitenwandungen mit wechselständig angeordneten, mit Nuthen versehenen Leisten $aa' \ldots a^n$, $bb' \ldots b^n$ versehen. In diese Nuthen werden die aus Kohle oder einseitig platinirten Metallplatten [dies würde sich nicht bewähren, da keine Platinirung das darunterliegende Metall längere Zeit schützt!] bestehenden Elektrodenplatten 1, 2, 3 … *n* so eingesetzt, daß ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die erste und letzte Elektrodenplatte ragen durch den Deckel *B* aus dem Troge *A* heraus und tragen die Stromcontacte *C* und *C'*. Die Chlornatriumlösung wird durch das Rohr *D* in *A* eingeleitet und fließt durch *E* ab, nachdem sie in der Richtung der Pfeile im Zickzack zwischen den Elektroden durchgeflossen ist. Die Elektroden theilen den ganzen Raum in eine Reihe von Zellen und wirken immer auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode. Indem der Elektrolyt durch die Spalten zwischen den Elektroden und den Leisten a–a^n — b–b^n hindurchgehen muß, wird jeder Stromverlust vermieden und ver-

hält sich jede Zelle wie ein abgeschlossenes Element. Hätte man z. B. eine Dynamomaschine von 99 *V* und 32 *A* zur Verfügung, so würde man 23 Elektrodenplatten anwenden, die zusammen 22 Zellen bilden; in jeder Zelle wird eine Spannung von 4,5 *V* herrschen und ein Strom von 32 *A* durchgehen; man wird also die Wirkung eines Stromes von 4,5 *V* und 704 *A* erreichen. Aus der Kochsalzlösung wird an allen Anodenseiten Chlor entwickelt und an allen Kathodenseiten Aetznatron gebildet; die rasch durch den Apparat hindurchströmende Flüssigkeit bringt beide zusammen, vereinigt sie zu Natriumhypochlorit und der an den Kathodenseiten sich entwickelnde Wasserstoff wird in Folge der raschen Strömung unschädlich bleiben. Die aus *E* ausströmende bleichende Lösung wird in das Gefäß geführt, wo die Bleiche geschehen soll, und kommt aus diesem wieder in

Fig. 221.

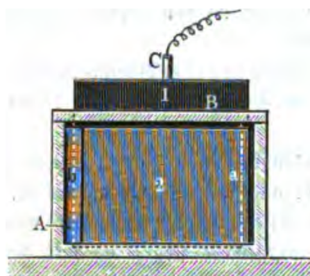


Fig. 222.

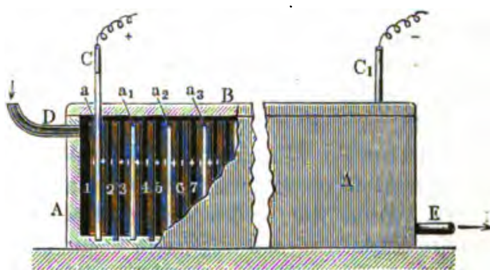
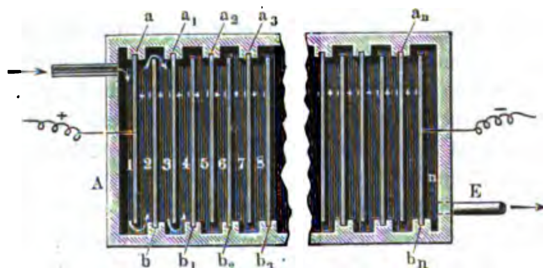


Fig. 223.



das Zersetzungsgefäß zurück. Wenn man als Elektroden Kohlenplatten verwendet, so schaltet man zwischen dem Troge *A* und dem Bleichgefäße ein Filter ein, bestehend aus Glaswolle zwischen zwei gelochten Platten oder Metallgeweben.

Nach einem weiteren Patente (Deutsch. Pat. Nr. 77 128) stellt Kellner „Bleichblöcke" zum Versenken in Papier-Holländer durch von einander isolirte Platten aus Kupfer, Tombac oder Phosphorbronze her, die auf der Anodenseite mit Platinfolie bedeckt und auf der Kathodenseite amalgamirt sind. Der Holländer wird mit Kochsalzlösung gefüllt, die beim Schließen des Stromes sich in Bleichlösung umwandelt. Wieder eine neue Form giebt sein englisches Patent Nr. 8206, 1894.

Nach dem deutschen Patente Nr. 69 780 will Kellner die chemische Energie von freiem Chlor vermittelst Elektricität („directe Entladung" zwischen Elektroden) verstärken.

Montgomery (Engl. Pat. Nr. 2329, 1892) will die elektrolytische Bleiche dadurch befördern, daß er durch das Bad einen Luftstrom hindurchtreibt, der die Oxydation befördern und gleich die Producte der Elektrolyse in bessere Berührung mit den Textilstoffen bringen soll.

Andreoli (Deutsch. Pat. Nr. 51 534) bereitet Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung von 1,089 specif. Gew., wobei immer eine Kathode zwischen je zwei Anoden von viel größerer Oberfläche angeordnet ist. Zur Oxydation des Wasserstoffs sind die Kathoden mit Behältern aus Drahtgeflecht umgeben, die mit kleinen Stückchen von Braunstein gefüllt sind.

Ein englisches Patent desselben (Nr. 8161, 1888) beschreibt aus Chlorblei gegossene und dann durch Reduction und Oxydation in Superoxyd verwandelte Kathoden, und in Combination mit Manganchlorür als Anoden, sowie auch verschiedene andere Arten von Elektroden, ferner die Anwendung von Wechselströmen für diesen Zweck, und Erhitzung des Bades auf 60°.

Wieder ganz anders lautet ein Bericht über Andreoli's Bleichverfahren, das sich danach fortwährend geändert haben muß, in Fischer's Jahresb. 1890, S. 1111.

Andreoli (Deutsch. Pat. Nr. 69 720) beschreibt ferner einen Apparat zur Elektrolyse von Chlornatrium, namentlich aber auch von Sulfaten oder Nitraten. Seine Zelle besteht aus einer Kufe von Eisen, in der eine Kufe von poröser Kohle oder aus mehrfachen Lagen von Drahtgewebe steht, die mit der ersten elektrisch verbunden ist (Hülfskathode), und in die letztere eingehängten Anoden aus Kohle oder Platin. Im Inneren der Anodenkufe entsteht dann unterchlorigsaures Natron, außen herum aber Aetznatron und Wasserstoff. Die Hülfskathoden sollen namentlich den elektrischen Widerstand herabmindern. Man kann auf diesem Wege eine Reihe von Zellen bilden, durch die die Flüssigkeiten aus den beiden Kammern hinter einander fließen und sich dabei verstärken; die Hypochloritlösung aus der Anodenkammer wird dabei gekühlt, um die Bildung von Chlorat zu verhindern.

Knöfler und Gebauer (Engl. Pat. Nr. 20 214, 1892) beschreiben folgenden Apparat als besonders geeignet zur Herstellung von Bleichlösungen mittelst hoch gespannter Ströme (von Lichtmaschinen). Die Elektroden sind flache Platten, getrennt durch isolirende Rahmen, zusammengehalten mittelst Kautschuk- oder Asbestscheiben wie eine Filterpresse; jede Elektrode wirkt auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode. Sie können aus Platin, Kohle, Braunstein, Bleisuperoxyd &c. bestehen. Bei Platin kann man Blech von nicht über 1 mm Stärke anwenden und zehn oder mehr Ampère pro Gramm Platin, in Form eines Bleches mit 100 qcm Oberfläche, durchgehen lassen. Da außer bei den Endplatten keine Contacte erforderlich sind, so fallen viele Reparaturen fort. Wo Diaphragmen nöthig sind, werden sie zwischen den Rahmen ganz wie die Elektroden eingeschlossen.

Im englischen Patente Nr. 5578, 1893 geben sie weiter an, daß sie Mineralsalze ohne Anwendung von Diaphragmen mit Strömen von 300 bis 800 Ampère pro Quadratmeter Elektrodenfläche elektrolysiren, wobei die Anreicherung der Lauge mit bleichendem Chlor durch Regulirung der Temperatur

bestimmt wird. Bei Anwendung einer 10 procentigen Salzlösung kann man durch Speisung des Apparates mit einer bestimmten Menge der Lösung in einer gegebenen Zeit sowohl die Temperatur als auch den Gehalt an bleichendem Chlor ohne chemische Analyse constant halten. Derselbe Apparat wird in dem deutschen Patente Nr. 80617 beschrieben. Sie machen darauf aufmerksam, daß bei ihrer Anordnung, wo doppelpolige Platten verwendet werden, die auf der einen Seite als Anoden, auf der anderen als Kathoden wirken (was übrigens Andere, wie Kellner und Andreoli, ebenfalls gethan haben), die einzelnen Elektroden hinter einander auf Spannung geschaltet werden können, und zusammen immer die Zellen selbst bilden, was besonders für Platinelektroden zweckmäßig sei, die man in Folge davon äußerst dünn (0,01 mm) nehmen und doch auf zehn und mehr Ampères pro Quadratcentimeter beanspruchen könne.

Hermite, Paterson und Cooper (Engl. Pat. Nr. 10930, 1895) beschreiben eine Batterie zur automatischen Umwandlung von Meerwasser oder anderen Lösungen von Chloriden in Desinfectionsmittel. Die Batterie besteht aus einer Reihe von Röhren aus Glas oder anderem passendem Materiale; in jeder Röhre befindet sich ein Cylinder von Zink und ein Draht von platinirtem Kupfer, welche abwechselnd mit einander verbunden sind. Die Röhren sind mit Stopfen verschlossen, durch welche engere Röhren die Lösung immer von dem Boden der einen zu dem Obertheile der anderen führen. Schließlich läuft die Lösung in einen Behälter, in welchem ein in einer Führung spielender Schwimmer auf ein System von Hebeln wirkt, durch welche der elektrische Strom und der Zufluß der Flüssigkeit automatisch regulirt werden.

Dieselben beschreiben in ihrem englischen Patente Nr. 10929, 1895 eine etwas verschiedene Form von Anoden.

Schoop (Zeitschr. f. Elektroch. 1895, 2, 207 und 209) beschreibt Versuche über die Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen.

Oettel (ebend. 1894, 1, 354) und Lambert (Bull. soc. chim. (3), 11, 56) haben gezeigt, daß man durch Elektrolyse keine Flüssigkeiten mit hohem Gehalte an bleichendem Chlor erhalten kann. [Hieraus geht allerdings hervor, daß man auf diesem Wege keine käufliche Bleichflüssigkeit darstellen kann, aber die directe Anwendbarkeit der Elektrolyse zum Bleichen von Textilfasern oder Papierzeug wird dadurch nicht berührt.] Oettel's Versuche werden bei der Beschreibung der Darstellung von chlorsauren Salzen durch Elektrolyse näher beschrieben werden.

Analytische Methoden für Untersuchung von elektrolytischen Bleichflüssigkeiten.

Zur Bestimmung von bleichendem neben Chloridchlor ($NaOCl$ neben $NaCl$) schlägt Norton (Chem. News 66, 115) eine Methode vor, die ich selbst schon vor vielen Jahren beschrieben habe, und die in der That auch die einfachste und beste ist, nämlich Titriren des bleichenden Chlors durch arsenigsaures Natron, nach Penot's Methode, wodurch ja das $NaOCl$ in $NaCl$ übergeht, und darauf Titriren des in beiden Formen vorhandenen Chlors in der gleichen Lösung mit

Silbernitrat, wobei das gebildete arsensaure Natron in ganz ausgezeichneter Weise statt des sonst gebräuchlichen chlorsauren Kalis als Indicator dient. Durch Subtraction der ersten von der zweiten Zahl erhält man das ursprünglich als solches vorhandene Chlorid.

Das chlorsaure Salz bestimmt Norton neben den anderen Chlorverbindungen durch Versetzen mit überschüssiger, titrirter Silbernitratlösung, Kochen mit Lösung von schwefliger Säure und ein wenig Salpetersäure bis zur Austreibung der überschüssigen schwefligen Säure und Reduction aller Chlorverbindungen zu Chlorid und Titration des überschüssigen Silbernitrats nach Volhard mit Rhodanammonium unter Benutzung von Eisenalaun als Indicator. Aus dem so gefundenen Gesammtchlor erfährt man die Menge des Chlorat-Chlors durch Abzug des früher gefundenen Chlorid- und Hypochlorit-Chlors.

Man vergleiche auch die directe Methode von Fresenius, S. 385.

Zur Bestimmung von freiem neben unterchlorigsaurem Alkali in elektrolysirten Kochsalzlösungen, die neben unzersetztem $NaCl$ enthalten können: $NaOH$, $NaOCl$ und $NaClO_3$, benutzt Ullmann (Chem.-Ztg. 1893, S. 1208) eine titrirte Lösung von Bernsteinsäure, die CO_2 und $HOCl$, aber nicht HCl austreibt und gegen Oxydations- und Chlorirungsmittel beständig ist. Man erhitzt mit Ueberschuß von Bernsteinsäure, bis der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden ist, setzt Phenolphtaleïn zu und titrirt mit Normalnatron zurück.

Neunundzwanzigstes Capitel.

Chlorsaure Salze.

Die Entstehung von Kaliumchlorat (auch Perchlorat) bei der Elektrolyse von Chlorkalium ist schon vor vielen Jahren von Kolbe beobachtet worden, zu einer Zeit, als noch niemand an eine technische Anwendung der Elektrolyse für chemische Fabrikation dachte. Auch später, als dies der Fall war, bemerkten die Erfinder bald, daß chlorsaure Salze sich unbeabsichtigt bildeten, wenn man die alkalischen Chloride in Chlor und Aetzalkali spalten wollte; schon in einem der ersten von Elektrolyse handelnden Patente, dem von Charles Watt (S. 575), ist hiervon die Rede. Eine wirkliche Fabrikation von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege ist aber erst durch das Patent von Gall und Montlaur eingeleitet worden.

Gall und Montlaur nahmen ein englisches Patent (Nr. 4686, 1887), das ungemein wenig aussagt. Man soll die Alkalichloride in einem durch eine poröse Scheidewand getrennten Trog bei 50° elektrolysiren. Die Flüssigkeit circulirt dabei vom negativen zum positiven Pole, so daß das an der Kathode frei werdende Alkali sich mit der an der Anode gebildeten Chlorsäure sofort bei deren Bildung vereinigen kann.

Von den Erfindern wurden mir 1889 bei einem Besuche der Versuchsfabrik zu Villers-sur-Hermes folgende Notizen darüber mitgetheilt. Die Reaction geht in Gefäßen mit Diaphragmen besonderer Art, deren Construction große Schwierigkeit bot, bei solcher Temperatur vor sich, daß das anfänglich gebildete Hypochlorit nicht bestehen kann. Die Concentration der Lösung ist so groß, daß das Kaliumchlorat im Bade herauskrystallirt und mit emaillirten Gußeisenlöffeln ausgeschöpft wird. Der dort angewendete Strom betrug 1000 *A* bei 25 *V* Spannung, in fünf hinter einander geschalteten Bädern zu 5 *V*. Die Theorie erfordert nach Gall eine Spannung von 4,36 *V*. In der Praxis braucht man 1 Pfst. 24 Stunden, um 1 kg Kaliumchlorat zu erzeugen[1]).

Nach diesem Verfahren ist von der Société d'Electrochimie zu Vallorbes in der Schweiz, wo ein Wasserfall der Orbe (Sant-du-Day) von 30 m Höhe und 3000 Pfst. zur Verfügung stand, eine große Fabrik eingerichtet worden, die seit 1891 im Betriebe steht.

In Engineering and Mining News 1892, p. 615 finden sich folgende Angaben über dieses Verfahren (ergänzt durch Revue de Chimie Industrielle 1893, p. 89 und Korda, Monit. Scient. 1894, p. 502). Die Fabrik in Vallorbes besitzt 3000 Pfst., von denen in der älteren Anlage etwa 1500 durch zehn Turbinen à 160 Pfst. (neun arbeitend, eine in Reserve) ausgenutzt werden; die neueren beiden Turbinen haben je 700 Pfst. Die Turbinen haben 1 m im Durchmesser und sind nach Jacob Riether's System gebaut (die neueren Turbinen sind nicht größer, drehen sich aber viel schneller). Sie machen 350 Umdrehungen pro Minute, und sind direct mit Thury'schen Dynamomaschinen gekuppelt, die sechs Pole besitzen, je sechs Tonnen wiegen, 100 000 Watt entwickeln und mit 150 *V* arbeiten. Eine besondere Regulirung findet gar nicht statt, da dies durch die Bäder selbst besorgt wird. Der Strom wird durch große Kabel weiter geleitet und in eigenthümlicher Weise vertheilt. In der einen Hälfte der Bäder sind nämlich die positiven Pole mit den negativen Polen der anderen Hälfte verbunden. Der beiden Gruppen gemeinsame Punkt ist mit einem von der Erde isolirten Kabel verbunden, dessen Ende in einen Kupferstreifen ausläuft, welcher mit den zehn Maschinen durch zehn Conductoren verbunden ist, wovon die eine Hälfte zu den positiven Polen von fünf Maschinen und die andere zu den negativen Polen von fünf anderen Maschinen geht. In Folge dieser Anordnung kann man eine Serie von Bädern ausschalten, indem man die entsprechende Dynamomaschine anhält.

Es sind 270 Bäder vorhanden, von rectangulärer Form, zusammen etwa 50 cbm Flüssigkeit enthaltend; sie sind vom Boden durch mit Oel gefüllte Porcellanbecher isolirt, so daß die Arbeiter die Bäder anfassen können. Sie haben Diaphragmen, welche die Anoden von den Kathoden isoliren. Die Elekroden sind am Boden der Bäder angebracht. Die Anoden bestehen aus sehr dünnen (0,1 mm) Blechen aus einer Legirung von 90 Platin mit 10 Iridium, die

[1]) Dies wäre nur 45 Proc. der Theorie; denn eine Turbinen-Pferdekraft sollte mindestens = 600 Watt, oder bei einer Spannung von 5 *V* doch 120 *A* geben, und 120 × 0,018305 = 2,205 kg theoretische Ausbeute an $KClO_3$.

nicht im mindesten leidet, während z. B. platinirtes Silber sich schnell abnutzt (Kohle wäre hier ganz unbrauchbar; vgl. S. 631). Die Kathoden bestehen aus Eisen (Nickel soll noch besser sein). Der Boden des Locals besteht aus Holz, das auf Porcellanbechern ruht, gerade wie die Bäder selbst.

Die Anlage der Wasserkraft kostete 260000 Frcs., also nur 86 Frcs. pro Pferdekraft; mit den Dynamos ꝛc. und Bauten nicht ganz 600000 Frcs., also nicht ganz 200 Frcs. pro Pferdekraft; die elektrische Installation allein kostete etwa 100 Frcs. pro Dynamopferd.

Man wendet das Chlorkalium in Lösung von 25 Proc. an, bei einer Spannung von 5 *V* in jedem Bade. Die Stromdichte beträgt 50 *A* pro Quadratdecimeter. Die Chlorkaliumlösung wird allen Bädern gleichzeitig zugeführt; die Mischung der an der Kathode gebildeten Aetzkalilauge mit dem an der Anode durch ein Diaphragma getrennt davon entstehenden Chlor geschieht durch fortwährende mechanische Circulation. Die Temperatur wird zwischen 45 und 55° gehalten, was durch den Strom selbst geschieht; dies bewirkt, daß das Hypochlorit in Chlorat übergeht. Das Kaliumchlorat ist in der Flüssigkeit sehr schwer löslich und krystallisirt größtentheils aus; man läßt daher die Lauge alle paar Stunden ab, trennt sie von den Krystallen (die durch Umkrystallisiren in Handelswaare übergeführt werden) und läßt sie sich in anderen Gefäßen wieder mit Chlorkalium sättigen, um sie in die Bäder zurückzuführen; es kommen also gar keine Mutterlaugen in Abfall; sogar dasselbe Wasser dient fortwährend als Vehikel für die Fabrikation. Die Bäder müssen nur in längeren Zwischenräumen zur Reinigung und zum Wechsel der Elektroden ganz entleert werden.

Der bei der Elektrolyse durch secundäre Reaction entstehende Wasserstoff (100 cbm pro Tonne Chlorat) entweicht in Blasen, die ein wenig Flüssigkeit mitreißen, so daß die durch die Ventilationsschächte (Dachreiter) des Arbeitsraums entweichende Luft auf dem Dache einen weißen Ueberzug von Chlorkalium hervorbringt.

Folgendes ist als Verbesserung des Verfahrens von Gall und Montlaur aufzufassen. Die Société d'Electrochimie (Franz. Pat. Nr. 242073) will die Schwierigkeiten und die ungenügende Ausbeute bei der Darstellung von chlorsauren Salzen dadurch vermindern, daß man der an der Anode frei werdenden Salzsäure sofort eine genügende Menge Alkali darbietet, indem man gleich anfangs soviel Basis zusetzt, wie etwa 200 ccm Normalalkali auf 1 Liter Lösung entspricht. Das Chlor wird dann sofort absorbirt und der an der Anode auftretende Sauerstoff rührt nur von secundären Reactionen her. Auch bewirkt jener Alkalizusatz die Niederschlagung von Eisenoxyd und anderen Verunreinigungen. Ferner verwendet man, um die Reduction von Chlorat durch nascirenden Wasserstoff zu vermeiden und aus dem Anodenmetall den größtmöglichen Nutzen zu ziehen, als Anoden möglichst dünnes Platinblech; die Kathoden werden ellenbogenförmig gemacht, so daß sie den Strom zu beiden Seiten der Anode aufnehmen, und werden mit Scheiden von Asbestgewebe ꝛc. umgeben, um den Wasserstoff zu „canalisiren“ und seine Berührung mit dem Chlorat zu verhindern.

Gibbs und Franchot (Engl. Pat. Nr. 4869, 1893) machen chlorsaures Alkali, indem sie Chlorkalium in einer Zelle mit Kupferoxyd-Kathode elektrolysiren, bis die Hälfte des Chlorkaliums in Chlorat übergeführt ist. Man zieht dann

die Lösung ab, läßt sie abkühlen und krystallisiren. Die Kathode wird aus der Zelle herausgenommen, gewaschen, getrocknet, in einem Luftstrom bei Dunkelrothgluth wieder oxydirt und in die Zelle zurückgebracht. Die Mutterlauge vom Krystallisiren wird durch Zusatz von Chlorkalium auf die frühere Stärke gebracht und wieder elektrolysirt.

Spilker und Löwe stellen nach ihrem deutschen Patente Nr. 47592 (vgl. S. 597) auch Kaliumchlorat neben Aetzkali in folgender Weise dar. Der eiserne Kathodentrog wird mit einer sehr verdünnten Chlorkaliumlösung, das in demselben stehende Thongefäß, welches die Kohlenanoden enthält, mit einer mit Kalk gesättigten Chlorkaliumlösung gefüllt. Läßt man in das Thongefäß oben fortwährend Chlorkaliumlösung einfließen, so kann man durch einen Heber aus demselben Gefäße von unten eine calciumhypochlorit- und calciumchloridhaltige Lauge abfließen lassen, während aus dem Kathodengefäße von unten stets Aetzkalilauge abfließt. Die erstere Lauge tritt in ein mit Kalk gefülltes Gefäß über, wo sich der Kalk in der chlorcalciumhaltigen Lauge als Calciumoxychlorid auflöst. Diese Lauge gelangt dann wieder zurück in das Thongefäß, um sich dort an Hypochlorit anzureichern, und dieses Spiel setzt man so lange fort, bis nur noch ein geringer, für die Stromleitung nöthiger Rest von KCl übrig ist. Läßt man die Lauge schnell genug durchströmen, so tritt gar kein Chlorgeruch auf. Bei einer Temperatur von 40° tritt an der Stelle von Calciumhypochlorit Calciumchlorat auf, welches sich mit dem Chlorkalium gleich zu Chlorcalcium und Kaliumchlorat umsetzt. Wenn die Anodenlösung hinreichend reich an letzterem geworden ist, wird sie behufs der Gewinnung von festem Kaliumchlorat eingedampft und zur Krystallisation gebracht, während die Kathodenlösung auf Aetzkali verarbeitet wird.

Nach einem neuen Patente von Spilker (Nr. 73221) werden die Anoden aus abwechselnd geschalteten Kohlen- und Bleistäben, mit einander leitend verbunden, hergestellt.

Bei Ausführung dieses Verfahrens stieg nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 89, die Spannung von 0,8 bis 1,8 Volt und nahm dann nicht mehr erheblich zu (bei monatelangem Betriebe); die Gaspolarisation war demnach unwesentlich. Die Ausbeute an $KClO_3$ betrug anfangs nur etwa $^1/_3$ der Theorie, nämlich 0,25 g pro Ampère-Stunde, stieg aber nach 36 Stunden auf 95 Proc. der Theorie, wobei sie stationär blieb. Das Blei an den Anoden bedeckte sich mit weißem Bleichlorid, das später allmälig in einen nicht sehr festen Ueberzug von braunem PbO_2 überging; auch die Kohle bedeckte sich mit einem hier dicht anhaftenden Ueberzug von PbO_2. Bei monatelanger Arbeit zeigte sich, daß die Kohle intact blieb und nur das Blei zerfressen wurde. In dem Kalkschlamm fand sich ziemlich viel Bleioxyd. Danach war, so lange die Anode mit $PbCl_2$ bedeckt war, die Spannung geringer als später, wo das $PbCl_2$ in PbO_2 überging; zugleich erhöhte sich aber die Ausbeute an $KClO_3$ bis nahe an die theoretische Grenze. Die Gaspolarisation wird auf Kosten des allmälig zerstörten Bleies aufgehoben.

Hurter (Engl. Pat. Nr. 15396, 1893) elektrolysirt KCl in einem als Kathode dienenden Metallgefäße, das inwendig mit einem Gemisch von Portland-Cement, Salz, Sand bekleidet ist, die nach dem Auslaugen des Salzes ein poröses Diaphragma geben. Als Anode dient Platinblech, in die Mitte jedes Gefäßes

hineinhängend. Die Gefäße werden zu mehreren über einander gestellt und in Serie geschaltet, wobei sie durch Isolirringe aus einander gehalten werden. Auf dem Boden des obersten Gefäßes läßt man ätzkalihaltige Chlorkaliumlauge einfließen, die durch ein nicht leitendes Rohr von der Oberfläche der Flüssigkeit daselbst wieder auf den Boden des nächst unteren überläuft, von dessen Oberfläche auf den Boden des nächsten, und so fort, um aus dem untersten fortzulaufen. Das Gas kann durch Röhren im Obertheil jeder Abtheilung entweichen. Durch Dampfheizrohre [wie isolirt?] oder durch die bei hoher Stromdichte erzeugte Wärme hält man die Flüssigkeit auf der zur Chloratbildung geeigneten Temperatur.

Jobard (Franz. Pat. Nr. 209534) will chlorsaures Kali neben Zinn durch Elektrolyse produciren, und durch das Nebenproduct alle Kosten decken [!]. Man macht eine neutrale concentrirte Lösung von Zinnchlorür, setzt Chlornatrium zu und elektrolysirt in einer Cementkufe mit Graphit-Anoden und -Kathoden aus verzinntem Eisenblech. Beim Durchgange des Stroms wird das Zinn in krystallinischer Form ausgeschieden; das Chlor wird frei und wird in einen Apparat geleitet, in dem man es zur Fabrikation von Kaliumchlorat verwendet. Der Verlust an Metall beläuft sich im besten Falle auf nicht über 10 Proc. von dem im Chlorür enthaltenen Metalle. Die Ausbeute an Kaliumchlorat beträgt 25 Proc. weniger als dem bei der Elektrolyse in Freiheit gesetzten Chlor der Theorie nach entspricht. [Dies wäre also gar kein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von chlorsaurem Kali, sondern von Chlor überhaupt, das man ebenso gut auf jedem anderen Wege ausnutzen könnte. Wie der Erfinder es sich vorstellt, daß man auf diesem Wege Chlor ohne Kosten erhalten soll, während er selbst von einem Metallverluste von 10 Proc. spricht, ist sein Geheimniß.]

Cutten (Amer. Pat. Nr. 480492 u. 480493, 1892; Chem.-Ztg. 1892, S. 1781) elektrolysirt Magnesiumchlorid in Gegenwart von Chlorkalium und Kalkhydrat oder Magnesia unter Umrühren. Dieses Gemenge kommt in den Anodenraum, und Magnesiumchlorid in den durch ein Diaphragma davon getrennten Kathodenraum. An der Anode bildet sich Kaliumchlorat, an der Kathode Magnesia.

Blumenberg (Engl. Pat. Nr. 9129, 1894) schließt die Anodenzelle ab und verbindet sie oben durch ein Rohr mit dem Boden der Kathodenzelle, so daß das an der Anode frei werdende Gas an der Kathode Chlorat bildet, was durch eine Temperatur von circa 49° begünstigt wird. Das Chlorat scheidet sich in einem besonderen Gefäße ab, das mit der Kathodenzelle durch ein mit Ventil versehenes Rohr in Verbindung steht; von da wird die Mutterlauge in einen zur neuen Sättigung mit Chlorkalium dienenden gepumpt und geht dann wieder in die Anodenzelle zurück. Nach dem deutschen Patent Nr. 80395 schickt er aber das an der Anode entwickelte Chlor nicht direct in den Kathodenraum, sondern in einen Gassammler und von da in ein besonderes, mit der Kathodenlauge gefülltes Gefäß, wo es zur Absorption kommt. Im Anodenraum soll man unter höherem, im Kathodenraum unter gewöhnlichem Druck arbeiten.

Gall und Montlaur (Franz. Pat. Nr. 240698) stellen Natriumchlorat in folgender Weise dar. Man läßt in die elektrolysirte Lösung von Chlornatrium sorgfältig gewaschene Verbrennungsgase mit 10 bis 20 Proc. CO_2 eintreten, bis alles Aetznatron in Carbonat umgewandelt ist. Hierauf dampft man

die Lauge ein, wobei sich das Kochsalz mit dem größten Theile des Natriumcarbonats abscheidet. Beide zusammen kehren in die Fabrikation zurück, nachdem man durch Kalk das Na_2CO_3 wieder in Aetznatron umgewandelt hat. [Aus der von NaCl und Na_2CO_3 befreiten Mutterlauge wird jedenfalls Natriumchlorat durch weiteres Eindampfen erhalten.]

Die Elektricitäts-Actiengesellschaft vormals Schuckert (Deutsch. Pat. Nr. 83586) will verschiedene Nachtheile vermeiden und das Ausbringen an Chlor bedeutend vergrößern, dadurch, daß die Gegenwart von Aetzalkali an der Anode vermieden und die nöthige Alkalinität durch kohlensaure Salze herbeigeführt wird. Man elektrolysirt eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Chlorkalium, zu der 2 oder 3 Proc. Kaliumbicarbonat gesetzt werden, in irdenen oder eisernen Gefäßen mit Platin- oder Kohlen-Elektroden (Kohle wird von den kohlensauren Alkalien nicht angegriffen), indem man von Zeit zu Zeit Kohlensäure einleitet. Man soll die Temperatur zwischen 40 und 100° und die Stromdichte zwischen 500 und 1000 Amp. auf das Quadratmeter halten. Die Production von Chlorat ist zuerst am größten und nimmt allmälig ab; man muß daher von Zeit zu Zeit den Proceß unterbrechen, die Lösung abziehen und abkühlen lassen; das meiste Kaliumchlorat krystallisirt dann aus und die Mutterlauge wird wieder in den Proceß zurückgebracht. — Im Falle von Natriumchlorat wird die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt; das sich ausscheidende Chlornatrium wird ausgesoggt und zur Herstellung einer frischen Lösung für die Elektrolyse verwendet. Beim Abkühlen der Mutterlauge krystallisirt das Natriumchlorat aus.

Häußermann und Naschold (Chem.-Ztg. 1894, S. 857) beschreiben Laboratoriumsversuche über elektrolytische Darstellung von Kaliumchlorat. Sie bedienten sich eines viereckigen Eisenkastens, der zugleich als Kathode diente, nebst einer dazu passenden Zelle aus Pukall'schem porösem Porcellan (vgl. Cap. 30), in der eine Anode aus Retortenkohle bezw. Platin eingesetzt war. Der Anodenraum hatte einen Inhalt von 0,5 Liter, der Kathodenraum von 1 Liter. Als Stromquelle diente Maschinenstrom von 110 *V*, dessen Stärke durch Widerstände auf 5 *A* gehalten wurde. Jeder Versuch dauerte drei Stunden; es wurden also immer 15 Ampère-Stunden angewendet, von denen jede der Theorie nach 0,75 g $KClO_3$ oder 0,208 g KOH liefern sollte. Das beste Resultat wurde erhalten, als man 30 procentige Kalilauge so in den Anodenraum einfließen ließ, daß die Flüssigkeit immer deutlich alkalisch reagirte und kein freies Chlor entweichen konnte. Da Kohlenanoden in alkalischer Lösung von Chlor stark angegriffen werden, so wurde ein Platinblech von 105 × 100 mm angewendet, entsprechend einer Stromdichte von 0,024 *A* auf 1 qcm. Die Spannung am Bade betrug durchschnittlich 4 *V*. 1 Ampère-Stunde lieferte 0,5 g $KClO_3$ = 67 Proc. der Theorie, und außerdem an der Kathode 1,6 g KOH = 80 Proc. der Theorie. In 100 ccm der Kathodenflüssigkeit waren auf 2,6 g KOH noch 7,8 g unverändertes KCl enthalten.

Andere, weniger günstig verlaufende Versuche zeigten, daß der bei der Elektrolyse von Kalihydrat an der Anode frei werdende Sauerstoff Chlorkalium nicht direct zu oxydiren vermag, daß vielmehr die Bildung von Chlorat ausschließlich

auf die secundäre Reaction zwischen Chlor und Kalihydrat zurückzuführen ist. Dem entsprechend muß die Anodenflüssigkeit auf 1 Mol. $KClO_3$ immer annähernd 5 Mol. KCl enthalten, abgesehen von der durch Diffusion verursachten kleinen Aenderung durch die geringe Menge des durch den Strom zerlegten Hypochlorits.

Die höchste Ausbeute an Chlorat wurde also erzielt, wenn die Flüssigkeit im Anodenraum durch langsames Zerfließen der Kalilauge immer schwach alkalisch gehalten wurde; bei stark sauren oder stark alkalischen Anodenflüssigkeiten ist die Menge des pro 1 Ampère-Stunde erhaltenen Chlorats geringer. Die Ausbeute an Chlorat ist nur wenig abhängig von der Stromdichte, der Temperatur und der Concentration des Elektrolyten, aber durch Steigerung der Temperatur und der Concentration erreicht man eine erhebliche Verminderung der Spannung und somit des Arbeitsaufwandes. Man soll deshalb concentrirte und auf 80° erwärmte Chlorkaliumlösungen anwenden. Als Anode eignet sich Platin am besten, doch könnte auch Blei, Bleisuperoxyd u. dgl. angewendet werden. An Stelle von reiner Kalilauge wird man die im Kathodenraum entstehende Lösung von Kalkhydrat und Chlorkalium verwenden und wird sie in geeigneter Weise allmälig in den Anodenraum überführen, unter Ersatz des thatsächlich verbrauchten Chlorkaliums. Aus der Anodenlösung kann man das Kalium leicht durch Eindampfen und Krystallisiren erhalten, muß es aber von mit auskrystallisirendem Chlorkalium durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren befreien. — Ob dieses Verfahren billiger als die Darstellung von Chlorat auf gewöhnlichem Wege durch elektrolytisch erzeugtes Chlor kommen wird, lassen die Verfasser dahingestellt. Jedenfalls ist es nach ihrer Meinung nur möglich bei Verwendung von chlor- und alkalibeständigen Diaphragmen von geringem elektrischen Widerstande.

Oettel (Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, S. 354) veröffentlicht ebenfalls Studien über die elektrolytische Bildung von Hypochloriten und Chloraten. Er macht darauf aufmerksam, daß man nach den Bildungsgleichungen dieser Salze, wonach gleiche Moleküle Aetzkali und Chlor auf einander wirken, am besten ohne Membran arbeiten müsse, und hat auch seine Versuche ohne eine solche angestellt. Er hat dabei namentlich viel Werth auf die Gasanalyse gelegt, indem er das Knallgas, das in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter erzeugt wird, mit dem in der Zersetzungszelle selbst gebildeten Gase vergleicht, das eigentlich nur aus Wasserstoff bestehen sollte, aber daneben auch ein wenig Chlor (zu Anfang des Processes entweichend) und Sauerstoff (durch secundäre Elektrolyse von Hypochlorit oder Chlorat) enthält. Hat man z. B. im Voltameter 60 ccm Knallgas erhalten, so entspricht dies ja 40 ccm Wasserstoff + 20 ccm Sauerstoff. Wenn man nun gleichzeitig in der Zersetzungszelle 32 ccm Gas erhält, wovon 30 ccm H, 1,6 O und 0,4 Cl, so kann man hieraus Folgendes schließen. Von den 30 H muß man die dem O und Cl entsprechenden als unbenutzt abziehen, behält also 30 — (3,2 + 0,4) = 26,4 ccm. Dies entspricht der eigentlichen Stromausbeute, die also $\frac{26,4}{40} = 66,0$ Proc. beträgt. Das Wasserstoffdeficit 40 — 30 = 10 zeigt den zur unerwünschten Reduction von Hypochlorit verbrauchten Wasserstoff, also einen Verlust von $\frac{10}{40} = 25$ Proc.

der Stromausbeute. Von den übrigen 9 Proc. Verlust kommt $\frac{3,2}{40} = 8,0$ Proc. auf Wasserzersetzung und $\frac{0,4}{40} = 1$ Proc. auf Chlorknallgas.

Oettel's Versuche wurden zunächst bei Zimmertemperatur mit 20 procentiger KCl-Lösung ausgeführt, um wesentlich Hypochlorit zu erzeugen, mit Stromdichten, die von 146 bis 1460 *A* pro Quadratmeter sowohl an der Kathode, wie an der Anode schwankten. Die Verluste durch Reduction waren sehr bedeutend, so daß die Stromausbeute zuweilen auf 17 Proc. fiel; namentlich ist eine geringe Stromdichte an der Kathode schädlich. Die besten Resultate wurden bei hohen Stromdichten erhalten (1460 *A* pro Quadratmeter an beiden Elektroden), nämlich im Mittel 55 Proc., aber einem Dauerzustande von 30 Proc. Stromausbeute zustrebend. Neben dem Hypochlorit entstand stets auch Chlorat. Als höchste erreichbare Concentration stellte sich 12,7 g bleichendes Chlor pro Liter heraus; sobald diese Grenze erreicht ist, bewirkt fernere Stromzufuhr das Entstehen von Chlorat.

Das Chlorat selbst wird durch den Strom fast gar nicht zersetzt, nicht einmal bei 75°, da es überhaupt in alkalischer Lösung sehr beständig ist. Die großen Verluste in Form von frei auftretendem Sauerstoff rühren ausschließlich von der Zersetzung des Hypochlorits her, das, wie Versuche zeigten, an und für sich selbst bei langem Kochen nur sehr unvollständig in Chlorat übergeht (vergl. S. 451). Um diesen Uebergang zu bewerkstelligen, muß vielmehr freies Chlor auf das Hypochlorit einwirken, wobei als Durchgangsproduct freie unterchlorige Säure entsteht. [Hier giebt Oettel ganz dieselbe Erklärung von der Chloratbildung, die sich schon in der 1. Auflage dieses Buches, II, 890, findet, und die oben S. 449 wiederholt ist.]

Mithin muß man den Vorgang wie folgt erklären. Bei der Elektrolyse entsteht zunächst KOH und Cl, die sich zu KClO vereinigen. Die Bewegung der Flüssigkeit führt dieses auch zur Kathode, wo viel davon zu KCl reducirt wird. Der Rest speichert sich auf bis zu einem Gehalte von höchstens 17 g KOCl (= 13 g bleichendem Chlor) pro Liter. Auf dieses Hypochlorit wirkt das an der Anode entstehende Chlor ein, und bildet Chlorat, unter Regenerirung des Chlors. Hiernach sollten folgende zwei Bedingungen durchgeführt werden: 1. Fernhaltung des Hypochlorits von der Kathode, zur Vermeidung von Reduction. 2. Der Anode sollte nicht eher frisches KOH zugeführt werden, bis das Hypochlorit in Chlorat übergegangen ist. Beides wird in dem Verfahren von Gall und Montlaur erreicht, die erstere Bedingung durch Anwendung einer Membran; doch kam Oettel bei Laboratoriumsversuchen auch ohne Membran auf $82\frac{1}{2}$ Proc. Ausbeute. Ob man je auf dieselbe Ausbeute wie bei der alten Darstellung aus Chlor und Kalkmilch kommen könne, will er dahingestellt sein lassen. Als Anoden kann man unbedingt nur Platin anwenden; Kohle wird rasch zerstört und giebt dabei einen dem Kaliumchlorat hartnäckig anhängenden Farbstoff ab.

Nach weiteren Untersuchungen Oettel's (Ebend. S. 474) tritt in stark alkalischer Lösung bei der Elektrolyse eine directe Bildung von Chlorat ein, ohne daß als Zwischenglied Hypochlorit auftritt, weshalb auch die schädliche Reductions-

wirkung des Stromes beinahe ausbleibt. Hiermit war eine sehr lebhafte Wasserzersetzung, also Sauerstoffentwickelung verbunden. Am günstigsten scheint es, wenn 30 Proc. des Stromes auf Wasserzersetzung und 70 Proc. auf Chloratbildung kommen. Die Erhöhung des Alkaligehaltes auf 4 Proc. KOH bewirkt, daß nur 0,5 Proc. des Chlorats reducirt wird und in der Endlauge nur 5 Proc. bleichendes auf 95 Proc. Chloratchlor kommt. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt ähnlich wie Vermehrung des Alkalis, doch nimmt dabei die Wasserzersetzung zu und daher die gesammte Stromausbeute ab. Die Stromdichte an der Kathode muß recht groß sein, da eine geringe Dichte die Reductionswirkung des Stroms begünstigt. Bei der Anode bewirkt eine Verringerung der Stromdichte vermehrte Wasserzersetzung. Zwischen den drei Factoren: Alkalität, Temperatur und Stromdichte herrscht ein derartiger Zusammenhang, daß, wenn zwei derselben festgestellt sind, durch zweckmäßige Wahl des dritten, stets annähernd eine gleich günstige Chloratbildung erreicht werden kann. Soll z. B. in der Kälte mit hoher Stromdichte gearbeitet werden, so muß man die Lauge stark alkalisch machen; soll andererseits eine heiße, schwach alkalische Lauge benutzt werden, so wird man die Anodenstromdichte niedriger bemessen u. s. w. Es ist immer viel besser, durch Zusatz von Alkali eine directe Chloratbildung zu veranlassen. Da die elektrischen Reductionsverluste fast nur durch das Hypochlorit entstehen, und die Bildung desselben in alkalischer Lösung sehr gering ist, so kann man dabei auf die Verwendung einer Membran verzichten. Man muß allerdings mit Platinanoden arbeiten, und wird deshalb die Stromdichte an der Anode möglichst hoch nehmen. Nimmt man die Badspannung zu 3,3 *V*, die Stromausbeute zu 52 Proc. an, so ergiebt sich pro Stunde und effective Pferdekraft von 736 *VA* eine Reduction von 88,14 g $KClO_3$, d. h. 1 kg $KClO_3$ erfordert einen Kraftaufwand von $11^1/_3$ effectiven Pferdekraftstunden.

Die Bildung des Natriumchlorats erfolgt im Wesentlichen wie die des Kaliumsalzes; doch wirkt die Gegenwart von NaOH in noch höherem Grade chloratbildend, als die äquivalente Menge KOH; andererseits steigt die Wasserzersetzung, weil das $NaClO_3$ sich nicht ausscheidet, sondern bei seiner Anhäufung in immer steigendem Maße an der Stromleitung mit theilnimmt. Ganz anders ist es bei Calciumchlorat, wo man Stromausbeuten bis zu 87 Proc. erreichen kann.

Die Fabrikation von Kaliumchlorat durch Elektrolyse im großen Maßstabe ist eine vollendete Thatsache. Wie schon S. 625 bemerkt, besitzt die französische Gesellschaft, welche die Patente von Gall und Montlaur ausbeutet, seit mehreren Jahren in Vallorbes eine Anlage von 3000 Pfst.; dazu kommt eine neue Anlage derselben Gesellschaft in Savoyen, zu Saint-Jean-de-Maurienne, welche noch erheblich größer werden soll.

Die chemische Fabrik Mansbo in der Provinz Dalarne in Schweden hat eine Anlage für Kaliumchlorat bei einem 4000 Pfst. liefernden Wasserfalle gemacht, wovon zur Zeit acht Turbinen von je 220 Pfst. arbeiten, mit den Dynamos direct gekuppelt. Die Maschinen arbeiten normal mit 115 *V* und 1200 *A*.

Andere Anlagen sollen an verschiedenen Orten bestehen oder eingerichtet werden, doch kann hierüber nichts Sicheres mitgetheilt werden.

Dreißigstes Capitel.

Specielle Formen von Elektroden und Diaphragmen.

In den vorhergehenden Capiteln sind schon eine große Anzahl von speciellen Formen von Elektroden und Diaphragmen beschrieben worden, die in vielen Fällen das wesentliche der Erfindung des betreffenden Apparates ausmachen. Indem hierauf verwiesen werden muß, soll hier noch eine Anzahl von Vorschlägen zusammengestellt werden, welche ohne Berücksichtigung eines speciellen Apparates die Herstellung passender Elektroden oder Diaphragmen für sich zum Zwecke haben.

Elektroden.

In den meisten Fällen sind es die Anoden, welche Schwierigkeiten bereiten, da an ihnen das Chlor entwickelt wird, welches das Material der Anode einer sehr starken Beanspruchung aussetzt und viele Materialien von vornherein ausschließt. In der großen Mehrzahl der Fälle wird eine Art Kohle angewendet, bei der aber außerordentlich große Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Chlor vorkommen. Je dichter das Kohlenmaterial, desto besser leitend und zugleich desto weniger angreifbar ist dasselbe; am häufigsten wird deshalb der im Texte oft angeführte „Retortengraphit“ aus den Leuchtgasfabriken angewendet. Doch kommen auch künstliche Kohlen im Handel vor, welche sich zuweilen sehr widerstandsfähig zeigen.

Noch schlimmer als das Chlor scheint der durch secundäre Reactionen oder sonst wie an den Kohlenanoden entwickelte Sauerstoff auf deren Material einzuwirken. Dies geht soweit, daß zuweilen die hier entstehende Kohlensäure das Chlor zu sehr verunreinigt, um es direct zur Chlorkalkfabrikation brauchen zu können, und daß man das Gas zu diesem Zwecke erst einer besonderen Vorreinigung, z. B. durch Kalk, aussetzen muß, wobei sich schwacher Chlorkalk bildet und natürlich viel Verlust entsteht.

Eine besondere Art Anoden wird von Fitzgerald und Falconer (Engl. Pat. Nr. 1246, 1890) unter dem Namen „Lithanode“ beschrieben, welche das Platin oder die Kohle ersetzen soll. Sie werden durch Chlor nicht angegriffen und zerbröckeln nicht im Gebrauche. Diese Anoden bestehen aus Bleisuperoxyd, und sind besonders zur Zersetzung von Chlormagnesium und Chlorcalcium bestimmt. Das Patent Nr. 9799, 1892 (S. 597) nimmt hierauf Bezug.

Die Anode von Henneton (Deutsch. Pat. Nr. 68318) besteht aus einem gegen das Bad isolirten Rahmen von gut leitendem Material, der zur Stromleitung dient, und in diesem Rahmen befestigten Drähten aus unangreifbarem, gut leitendem Material, welche zur Bildung der Anodenoberfläche dienen. Der Rahmen wird mit Guttapercha, Glas u. dgl. überzogen.

Richardson (Engl. Pat. Nr. 19953, 1892) richtet Retortenkohle in folgender Weise für Anoden zu. Man sucht Stücke von nahezu gleicher Größe aus und haut sie erforderlichenfalls mit einem Hammer grob zu. Sie werden dann eingekerbt oder durchbohrt, um die Metallverbindung aufzunehmen,

die man dadurch anbringt, daß man die Verbindungsstelle mit Blei vergießt, welches durch seine Contraction beim Erkalten das Metall in innigen Contact mit der Kohle bringt. Das Patent giebt Zeichnungen verschiedener Verbindungen.

Liveing (Engl. Pat. Nr. 3743 und 3744, 1893) befreit die Retortenkohle durch Ausglühen im Chlorstrom von Kohlenwasserstoffen. Zur Herstellung der Anoden legt er Stücke von Retortenkohle auf eine sieb- oder rostförmige Unterlage von nicht leitendem Material, wie Schiefer; die Anodenkammer ist oben geschlossen, und Kohlenstäbe gehen in Stopfbüchsen durch den Deckel hindurch bis zu der auf dem Rost befindlichen Kohlenschicht. Da auch diese Stäbe sich an den Enden abnutzen, so werden sie durch Federn oder Gewichte in ihren Stopfbüchsen abwärts gedrückt.

Castner (Engl. Pat. Nr. 19809, 1893) erhitzt Retortenkohle durch den elektrischen Strom, wobei sie mit gepulverter Holzkohle umgeben oder sonst wie vor dem Verbrennen geschützt ist. Ein Strom von 350 bis 500 *A* bringt einen Kohlenstab von 25 × 25 mm in wenigen Minuten zu blendender Weißgluth. Die Retortenkohle giebt dabei etwas brennbares Gas ab, nimmt 3 bis 7 Proc. an Gewicht ab, schwillt etwas an und nimmt an elektrischer Leitfähigkeit zu.

Girard und Street (Deutsch. Pat. Nr. 78926) wollen in ähnlicher Weise Kohlenelektroden widerstandsfähiger machen, indem sie dieselben im elektrischen Lichtbogen erhitzen, um sie oberflächlich in Graphit zu verwandeln.

Eine Kohlenelektrode mit flüssigem Metallkern patentirt F. M. Lyte (Deutsch. Pat. Nr. 73364; vgl. S. 614). Die Kohle ist röhrenförmig, unten geschlossen und enthält einen Kern aus Blei, Zinn oder anderem Metall oder Legirung, die bei derselben oder niedrigerer Temperatur als das zu reducirende Metallsalz schmilzt, aber nicht so niedrig, daß sich Metall verflüchtigen könnte. Bei Elektrolyse von Bleichlorid z. B. ist Blei das richtige Metall. In diesen geschmolzenen Kern taucht eine Stange aus schwer schmelzbarem Metall (Kupfer oder Eisen), die ganz lose in die obere Oeffnung der Kohle paßt, so daß bei der Erwärmung kein Druck durch die Ausdehnung des Metalls auf das Blei stattfindet; an dieser Stange befindet sich die Klemme für die elektrische Leitung.

Ferrosilicium war von Uelsmann schon früher für Kathoden in Bunsen-Elementen vorgeschlagen worden, wo sie der Salpetersäure widerstehen müssen. Höpfner patentirte dieses Material für Anoden an Stelle von Kohlen oder Platin (Deutsch. Pat. Nr. 68748). Man soll sie durch Gießen oder Schneiden herstellen, oder elektrolytisch auf Kohle, Eisen ꝛc. niederschlagen. Dies wird in dem deutschen Patent Nr. 77881 weiter ausgeführt. Man soll eine Kieselsäureschmelze bei einer der des schmelzenden Gußeisens nahe liegenden Temperatur einem elektrischen Strome aussetzen, wobei ein Kohlenstab als Anode und ein Eisenstab als Kathode dient. Der letztere erhält dann einen siliciumhaltigen Ueberzug, der den Strom gut leitet und als säurebeständige Anode dienen kann.

Phosphorchrom, rein oder mit Kohle gemischt, wird von Parker und Robinson (Engl. Pat. Nr. 6007, 1892) für Anoden vorgeschlagen.

Oxydirende Kathoden aus Kupferoxyd wenden an Richardson und Holland (Engl. Pat. Nr. 2296, 1890; 19704, 1891; vgl. S. 578) und Gibbs und Franchot (Engl. Pat. Nr. 4869, 1893; vgl. S. 626).

In folgenden, früher schon beschriebenen Patenten kommen Elektroden von eigenthümlicher Gestalt vor: Greenwood (S. 576), Rieckmann (S. 581), Craney (S. 583), Roubertie (S. 583), Faure (S. 585), Union Chemical Company (p. 585), Hargreaves und Bird (S. 586), Drake (S. 587), Parker (S. 597), Kellner (S. 598, 607 u. 621), Hermite (S. 600), Atkins und Applegarth (S. 601), Andreoli (S. 622), Gall und Montlaur (S. 625), Spilker (S. 627), Bautin (S. 608 u. 612), Knöfler und Gebauer (S. 622), Hulin (S. 588 u. 613).

Diaphragmen.

Diaphragmen aus Asbest machen Roberts und McGraw (Engl. Pat. Nr. 20111, 1890) in folgender Weise. Asbestpappe wird auf die beiden Seiten eines Asbestgewebes gelegt und das Ganze mit Leinwand überzogen, 24 Stunden lang der Wirkung von Salzsäure von 12° B. ausgesetzt, in der Säure ausgequetscht und gewalzt, mit Wasser gründlich gewaschen und flach gemacht.

Waite (Engl. Pat. Nr. 2586, 1893) macht Diaphragmen, indem er Leim oder Hausenblase in der kleinst möglichen Menge Wasser löst, dazu 15 bis 20 Proc. vom Leim an Kaliumbichromat setzt, Asbest in die Masse einrührt und das Ganze in Platten formt. Genau dasselbe patentirt Rieckmann (Deutsch. Pat. Nr. 71378), der hervorhebt, daß der Chromleim für sich zu wenig zäh ist, und daß ein Mischen desselben mit thierischer oder pflanzlicher Faser nicht angeht, weil diese zu schnell zerstört wird, während Asbest ausdauert. Die Fixirung des Chromleims kann durch Belichten oder durch ein Bad von Natriumthiosulfat geschehen.

Andreoli (Engl. Pat. Nr. 12662, 1893) beschreibt Scheidewände aus Asbest, Kieselguhr oder porösem Porcellan, eng zwischen eisernen oder Kohlen-Kathoden gelagert, mit Anoden aus Retortenkohle. Um die metallische Verbindung bei den letzteren vor Corrosion zu schützen, wird die Kohle mit Bleiglättekitt in ein Loch des Deckels eingesetzt, und nach Herstellung der metallischen Verbindnng mit Bindfaden umwunden und mit einer Schicht Paraffin überzogen.

Hargreaves und Bird (Engl. Pat. Nr. 18039, 1892) stellen ein Diaphragma oder eine Zelle her, indem sie einen Brei aus Asbest, Pflanzenfasern u. dgl. auf der Innenfläche eines aus Drahtgewebe oder gelochtem Metall bestehenden Gefäßes ablagern und darauf eine zweite Schicht einer steinartigen Substanz, wie Portland-Cement oder Thon und Wasserglas, herstellen. Das Metall des Gefäßes bildet die Kathode, und der damit in directer Berührung stehende Theil des Diaphragmas ist besonders porös gemacht, um das Freiwerden des Wasserstoffs zu begünstigen.

Im englischen Patente Nr. 5198, 1893 schreiben sie vor, auf dem Drahtgewebe zuerst ein Gemenge von Kalk mit Asbest abzulagern, zu trocknen und dann in Wasserglas zu tauchen, welches ein unlösliches, dem Drahtnetz fest anhängendes Silicat giebt. Im Patent Nr. 14131, 1893 wird statt des Wasserglases Natriumphosphat angeführt und werden noch andere Abänderungen der Behandlung beschrieben.

Wiernik (Deutsches Gebrauchsmuster Nr. 17858 vom 2. Sept. 1893; Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 298) verwendet ein Asbestgewebe, welches in zwei oder mehr Lagen auf einander gelegt wird und welches unter Umständen zwischen diesen Lagen dünne, durch Druck oder sonst wie zum Haften gebrachte Schichten von porösen, wenig Leitungswiderstand bietenden Stoffen, wie Asbestfaser, Kieselguhr, Kaolin ꝛc. enthält. Fig. 224 zeigt ein solches Diaphragma wie oben, Fig. 225 im Querschnitt, bestehend aus drei Asbestgewebelagen *a*, *b* und *c*, zwischen denen Asbestfasern in dünner Schicht bei *d* und *e* untergebracht sind. *f* ist eine um den Rand des Diaphragmas laufende Einfassung aus Gewebe u. dgl. Diese Diaphragmen sind sehr dünn und daher porös und leicht durchlässig für den elektrischen Strom, dabei vollkommen undurchlässig für Flüssigkeiten oder Gase, unangreifbar und sehr dauerhaft; auch sind sie genügend steif und fest, um in praktischer Größe ohne Zuhülfenahme von isolirenden Haltevorrichtungen verwendbar zu sein.

Fig. 224.

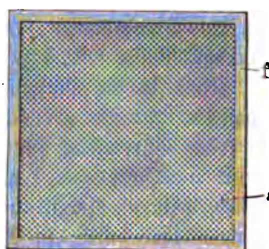
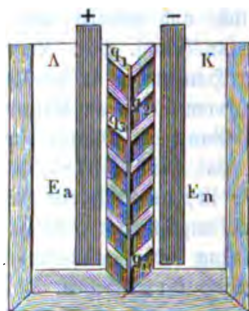


Fig. 225.



Fig. 226.



Waite (Engl. Pat. Nr. 13756, 1894) will Asbest-Diaphragmen, die auf einer Kathode von Drahtgewebe ruhen, durch eine Schicht Sand dagegen schützen, daß Wasserstoffgas in die Anodenkammer durchlecken kann, und sie dadurch auch vor der corrodirenden Wirkung des Chlors bewahren.

Riquelle (Deutsch. Pat. Nr. 76704) stellt poröse Zellen her, indem er Asbestgewebe in siedendes Wasser taucht, dann allseitig mit einem Brei aus Kaolin überzieht, zwischen Walzen bringt, in Stücke zerschneidet, diese zu nahtlosen Hohlkörpern preßt und schließlich in Oefen wie Porcellan brennt.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (Deutsch. Pat. Nr. 73688) versehen die osmotischen Diaphragmen (aus Asbest) auf einer oder beiden Seiten mit jalousieartigen Streifen *q* (Fig. 226) aus dichtem, nicht osmotischem Material. Die Streifen gehen schräg nach oben, in der Art, daß der tiefste Punkt eines Streifens nicht höher liegt als der höchste Punkt des nächst unteren Streifens. Dies schützt die osmotische Platte gegen die sich bildenden gasförmigen Zersetzungsproducte, indem die Gasblasen durch die undurchlässigen Jalousien nach oben gedrängt werden; daher gestattet ein dünnes, geringen Leitungswiderstand bietendes Diaphragma doch eine ausreichende Trennung der Zersetzungsproducte. *A* ist die Anodenkammer, *B* die Kathodenkammer, *P* die Asbestplatte.

Auf ganz ähnlichem Princip beruht das System von J. C. Richardson (Engl. Pat. Nr. 12857, 1893).

Kiliani, Rathenau, Suter und die Elektrischen Werke, Berlin (Engl. Pat. Nr. 15276, 1894) construiren säure- und alkalifeste Diaphragmen aus durchlässigen Membranen, wie Pergamentpapier, Glaswolle, Asbest, Pappe u. dgl., die in Rahmen zwischen parallelen Gitterstäben aus säurefestem Material, wie Glas, Porcellan u. dgl. gehalten werden. Die Stäbe sind in Furchen oder Nuthen der quadratischen, kreisrunden oder ovalen Rahmen befestigt. Die Membranen sind um diese Rahmen straff herumgespannt und werden durch äußere Rahmen aus demselben Material mittelst Gummiringen oder durch Umwindung mit Draht befestigt. (Das deutsche Patent ist von Pieper entnommen, Nr. 78732; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 85; vermuthlich sind diese Diaphragmen in der neuen Fabrik der Deutschen Elektricitätsgesellschaft in Bitterfeld eingeführt.)

Rieckmann (Deutsch. Pat. Nr. 80454) will sehr widerstandsfähige Diaphragmen dadurch herstellen, daß er die Kathode mit einer dünnen Asbestlage (Tuch oder Pappe) bedeckt, auf der ein Thonrahmen liegt, der mit feinem Sand, Salz u. dgl. ausgefüllt ist. Dieses Material dringt in die Asbestlage ein, füllt die Zwischenräume aus und drängt sie dicht gegen die Kathode, so daß kein Gas dazwischen eindringen und kein Verschieben eintreten kann. Dies verhindert das Eindringen von Wasserstoff in den Anodenraum und die Bildung explosiver Gasgemische aus Cl und H.

Diaphragmen aus Albumin macht Rieckmann (Deutsch. Pat. Nr. 63116) durch Aufgießen einer Lösung von 1 Thl. Blutalbumin in 2 Thle. Wasser von 30° auf eine geölte Glasplatte, Zudecken mit einer zweiten solchen Platte, Coaguliren des Albumins durch trockenen Dampf in einem Trockenschrank und Wegnehmen der Platten. Stärkere Diaphragmen bekommt man durch Tränken von Papier mit der Albuminlösung und Coaguliren. [Vgl. Le Sueur's Diaphragmen, S. 580.]

Höpfner (Deutsch. Pat. Nr. 65656) macht Diaphragmen durch Ueberziehen von Filz, Papier, Leder u. s. w. mit Collodien und darauf folgendes Waschen mit Wasser, wodurch sie porös werden.

Caldwell (Engl. Pat. Nr. 21631) will als Diaphragma Krystalle des zu zersetzenden Salzes selbst anwenden, die mittelst horizontaler Streifen von Glas, Porcellan u. dgl., nach Art von Jalousien, zu einer senkrechten Mauer aufgebaut werden.

Diaphragmen aus Portlandcement. Breuer (Engl. Pat. Nr. 19775, 1892) will an Stelle der bald unbrauchbar werdenden Diaphragmen aus porösem Thon solche setzen, welche aus nicht angreifbarer, poröser Cementsubstanz bestehen. Hierfür giebt er vier verschiedene Anweisungen. 1. Gesiebte Stückchen von Braunstein oder Koks, 4 bis 8 mm dick, werden sorgfältig mit dem gleichen Gewichte von natürlichem oder künstlichem Portlandcement gemischt, mit Wasser zu dickem Teig angemacht, geformt und sind nach dem Erhärten sofort brauchbar. Obige Korngröße des Bimssteins oder Koks paßt für Diaphragmen von 10 bis 15 mm Dicke und wird bei anderen

Dicken diesen angepaßt. 2. 35 Liter gepulvertes Steinsalz (oder andere lösliche Salze) werden mit 65 Liter Cement gemischt, zu dickem Teig angemacht und nach dem Erhärten ausgelaugt. 3. 50 Liter Cement werden mit 36 Liter einer Lösung von 250 g Steinsalz in 1 Liter Wasser und 14 Liter Salzsäure gemischt, und im übrigen wie bei Nr. 2 verfahren. Statt Steinsalz kann man andere Salze, statt Salzsäure andere Säuren nehmen. 4. 100 Liter Cement werden mit 2 kg zerschnittenen Kuhhaaren oder Wollengarn innig gemischt, mit Wasser zu Teig gemacht und geformt. So geformte Diaphragmen besitzen nach dem Erhärten solche Porosität, daß sie dem Strome keinen großen elektrischen Widerstand entgegensetzen; im Gebrauche löst sich das Haar oder die Wolle allmälig in der Flüssigkeit auf und macht die Platten noch poröser.

Carmichael (Deutsch. Pat. Anm. C. Nr. 5055, 1894) stellt Cement-Diaphragmen in poröser Form her, dadurch, daß er ein Gewebe (bei chlorausgebenden Substanzen ein Asbestgewebe) mit Portlandcement tränkt, in Platten, Cylinder u. dgl. formt und trocknen läßt. Auch kann man aus dem Cement und der Faser eine Art Filz herstellen und diesen in beliebige Formen bringen.

Parker (Engl. Pat. Nr. 6605, 1893) will Diaphragmen von haltbarerer Art als sonst aus Flußspath oder Kryolith darstellen, die nach Art der Schlackenwolle in ein wolliges Material verwandelt und dann in Form von Geweben gebracht oder sonst wie zum Auskleiden von durchlöcherten Gefäßen benutzt werden.

Diaphragmen aus Kalksteinblöcken oder aus einem angefeuchteten und in Formen gepreßten Gemische von Kalksteinpulver und gebrannter Magnesia verwenden die Anciennes salines domaniales de l'Est (Deutsch. Pat. Nr. 82 352). Solche Diaphragmen sollen bei der Elektrolyse von Chloralkalien geringen Leitungswiderstand geben und von praktischer unbegrenzter Dauer sein, da sie von den Producten der Elektrolyse nicht angegriffen werden.

Häußermann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 393) macht als Diaphragmen-Material auf die von Pukall (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 1159) in der Berliner königl. Porcellan-Manufactur dargestellte, den Chemikalien vollständig widerstehende, dabei sehr durchlässige Porcellanmasse aufmerksam, für die allerdings auf ihre Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck noch keine Prüfungsresultate bekannt waren. Genauere Versuche hierüber veröffentlichen Häußermann und Fein in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 9; vgl. auch S. 629. Die Pukall'schen Zellen erleiden durch viertägiges Digeriren mit 15 procentiger Natronlauge bei 90° keine sichtbare Veränderung und lassen nur ganz geringe Mengen von Thonerde und Kieselsäure in Lösung gehen. Die Versuche mit Elektrolyse von Kochsalzlösungen zeigen, daß der Widerstand dieser Zellen bei steigender Temperatur geringer wird und daß sie insbesondere bei Anwendung von Retortenkohle (gegenüber der künstlichen „elektrischen Kohle") günstigere Resultate als die gewöhnlichen Thonzellen ergeben.

Kellner (Deutsch. Pat. Anm. K. 11 678, 1894; Engl. Pat. Nr. 7801, 1894) will Diaphragmen für Elekrolyse von Kochsalzlösungen aus Seife herstellen, welche die Diffusion von Aetznatron in die Anodenzelle so gut wie vollständig verhindert, da die Seife sowohl in Kochsalzlösung wie in Natronlauge unlöslich ist. Zu diesem Zwecke wird die Seife einfach in Platten von der ge-

wünschten Größe gegossen, oder aber auf eine Unterlage von Glaswolle gegossen, oder eine Seifenplatte zwischen zwei Platten aus Asbestpappe oder -Gewebe eingelegt.

Bein (Engl. Pat. Nr. 21 838, 1894) verwendet die bei der Elektrolyse entstehende Zwischenschicht von Flüssigkeit zur Trennung der an den beiden Elektroden gebildeten Zersetzungsproducte. Diese Trennungsschicht wird durch passende Mittel bemerklich gemacht; wenn sie im Begriffe steht, zu verschwinden, so führt man eine undurchdringliche Scheidewand ein oder aber man führt die Producte der Elektrolyse ab.

Bamberg (Engl. Pat. Nr. 20413, 1891) will alle porösen Diaphragmen vermeiden; er wendet eine massive Scheidewand zwischen den beiden Kammern an, mit Verbindungsröhren, deren oberes Ende sich unter dem Flüssigkeitsspiegel befindet, während sie unten in die nächste Kammer übergehen, so daß die Gase nicht hindurchgehen.

In folgenden der früher erwähnten Patente kommen als Bestandtheile der dort beschriebenen Apparate Diaphragmen von eigenthümlicher Gestalt vor: Greenwood (S. 576), Cutten (S. 579), Le Sueur (S. 580), Kellner (S. 583), Craney (S. 584), Roberts (S. 587), Hempel (S. 591), Marx (S. 593), Chemische Fabriken Leopoldshall (S. 597), Sinding-Larsen (S. 605), Kellner (S. 605), Höpfner (S. 617), Hurter (S. 627).

Einunddreißigstes Capitel.

Statistisches.

In Folgendem geben wir zunächst einige Nachträge zu Bd. I, zur Statistik des Verbrauchs an Schwefel und Schwefelkies und anderen die Schwefelsäurefabrikation betreffenden Daten, theils aus Rothwell's Mineral Industry für 1893 und 1894, theils aus Dammer's Handb. d. chem. Technol., Bd. I (1895). Soweit die Angaben der letzteren Quelle auf „Handelsberichten“ und „Schätzungen“ beruhen, sind sie allerdings mit Vorsicht aufzunehmen. So ist z. B. bei Dammer angegeben, daß in Norwegen der Verbrauch an Schwefelkies Null sei, während dort eine mit Schwefelkies arbeitende Schwefelsäurefabrik in Stavanger besteht, die ich selbst 1890 besucht habe und die noch heute arbeitet. Aehnliches kann ich über Spanien und Portugal aussagen; in beiden Ländern bestehen Schwefelkies verarbeitende Säurefabriken.

Schwefel.

(Vgl. Statistik bis 1888, Bd. I, S. 13.)

Production in metrischen Tonnen:

	1889	1890	1891	1892	1893
Sicilien	327 672	328 024	347 568	—	—
Ganz Italien	371 494	369 239	395 528	418 535	417 671
Andere Länder	50 326	61 488	61 605	56 638	—
Insgesammt	421 820	430 727	457 133	475 173	

Dies versteht sich ohne Inbegriff des aus den Leblanc-Sodarückständen wiedergewonnenen Schwefels.

Raffinirt wurde in Italien selbst im Jahre 1890 50 537 Tonnen in 16 Raffinerien.

Die Preise des sicilianischen Schwefels betrugen pro Tonne in Lire:

Jahr	Lire	Jahr	Lire
1860	120	1885	83
1865	123	1890	77
1870	121	1891	113
1875	142	1892	95
1880	100	1893	72

Ausfuhr aus Sicilien nach:

	1890 Tonnen	1891 Tonnen	1892 Tonnen	1893 Tonnen	1894 Tonnen
Frankreich	73 596	58 262	77 424	91 722	51 648
Großbritannien	28 701	26 682	24 739	25 286	20 108
Deutschland	15 611	12 067	18 668	17 531	14 912
Oesterreich	16 594	15 491	13 499	13 807	10 417
Rußland	14 388	12 753	11 186	19 174	16 308
Amerika (Ver. St.)	111 198	101 579	89 558	89 044	95 956
Andere Länder	68 620	42 543	56 008	54 303	44 777
Im Ganzen	328 708	269 377	291 082	310 867	254 136

Diese Zahlen zeigen sehr deutlich den Einfluß des Claus-Chance-Verfahrens; England führte im Jahre 1883 noch 41 788 Tonnen Schwefel aus Sicilien ein. Einfuhr daselbst 1893: 25 757 Tonnen; 1894: 23 396 Tonnen.

Production von Schwefel in Japan. Im Jahre 1891 wurde producirt 44 505 Tonnen, wovon 21 923 Tonnen raffinirt wurden. Zur Ausfuhr kam:

1890:	20 724 Tonnen, davon nach Amerika	17 807
1891:	21 108 „ „ „ „	19 068
1892:	14 589 „ „ „ „	11 446

Der Rest des Exports ging nach China.

Die Vereinigten Staaten producirten an Schwefel:

1892	1656 Tonnen
1893	1219 „
1894	441 „

Dasselbe Land importirte an Schwefel:

	Rohen	Blumen	Raffinirten
1890	131 096	12	103 Tonnen
1891	116 971	206	10 „
1892	100 938	158	26 „
1893	107 601	241	41 „
1894	124 467	165	41 „

Schwefelkies.

(Vgl. Bd. I, S. 27 u. 813.)

Im Deutschen Reiche wurde (in metrischen Tonnen)

Jahr	Gefördert	Eingeführt	Ausgeführt	Verbraucht
1890 . . .	122 372	209 477	8 276	323 573
1891 . . .	128 288	238 644	9 393	357 539
1892 . . .	113 461	218 272	9 951	321 782
1893 . . .	121 334	274 766	15 889	380 211

In Großbritannien (in engl. Tonnen zu 1016,65 kg):

Jahr	Gefördert	Eingeführt	Verbraucht
1890 . . .	16 018	656 891	672 909
1891 . . .	15 463	616 227	631 690
1892 . . .	14 000	604 411	618 411
1893 . . .	15 837	612 818	
1894 . . .	15 523	616 050	

Die Zahl der Schwefelsäurefabriken in Großbritannien und Irland betrug 1892: 226; 1893: 219; 1894: 212.

In Frankreich (in metrischen Tonnen):

Jahr	Gefördert	Eingeführt	Ausgeführt	Verbraucht
1890 . . .	229 661	39 553	15 908	253 306
1891 . . .	246 827	45 457	12 120	280 164
1892 . . .	230 480	47 502	22 455	255 527

Förderung und Verbrauch aller Länder an Schwefelkies im Jahre 1890 (nach Dammer's Handbuch):

	Gefördert Tonnen	Verbraucht Tonnen
Deutschland	122 372	323 573
Oesterreich-Ungarn	111 381	69 814
Belgien.	5 051	28 831
Holland	—	8 820
Frankreich	229 661	253 306
Großbritannien	16 018	672 909
Italien.	14 755	14 755
Norwegen	56 000	? [1])
Schweden	1 135	2 135
Portugal	73 230	? [1])
Spanien	885 635 [2])	? [1])
	1 515 238	1 374 143

[1]) Vgl. S. 639.

[2]) Hierzu kommen in Spanien 1271000 Tonnen, die an Ort und Stelle abgeröstet werden, unter Entweichen der Gase in die Luft.

	Gefördert Tonnen	Verbraucht Tonnen
Uebertrag	1 515 238	1 374 143
Rußland	16 000	18 200
Schweiz	158	3 658
Vereinigte Staaten	113 652	228 652
Canada	44 671	20 000
Andere Länder	?	45 066
	1 689 719	1 689 719

In Großbritannien wurden 1894 309 268 Tonnen Pyritrückstände auf Kupfer verarbeitet und daraus 14 013 Tonnen Kupfer, 1790 Unzen Gold und 311 413 Unzen Silber gewonnen.

Zinkblende. Die Bd. I, S. 56 kurz erwähnten Analysen von Minor seien hier ausführlicher mitgetheilt:

Schwefel	30,24	27,94	22,11	21,05
Zink als ZnS . . .	27,73	27,17	34,46	31,16
Zink in anderer Form .	5,03	4,75	5,83	6,65
Eisen	15,98	13,12	2,06	2,33
Gangart (durch Diff.) .	21,02	27,02	35,54	38,81

Der Durchschnittsgehalt der in Deutschland verarbeiteten Blende ist 26 Proc. S. Die Förderung an Blende betrug in metrischen Tonnen:

Jahr	In Preußen
1890	362 464
1891	378 082
1892	407 987

Hiervon wurden 1894 circa 160 000 Tonnen auf Schwefelsäure verarbeitet.

Schwefelsäureproduction.

Nach Jurisch (in Dammer's Handb. I, 206) berechnet sich die Production des Deutschen Reiches in Tonnen H_2SO_4 aus folgenden Materialien:

	Schwefelkies	Gemischte Erze	Zinkblende	Schwefel	Zusammen
1890. . .	391 211	34 120	58 820	7810	494 960
1891. . .	435 950	33 000	60 000	7500	536 450
1892. . .	394 400	33 000	62 000	7000	496 400

(1893 belief sich die Gesammtproduction auf 506 624 Tonnen.)

Die Gesammtproduction aller Länder berechnet Jurisch nach zum Theil sehr zweifelhaften, anscheinend zu hohen Annahmen für das Jahr 1890 in

Europa	2 152 000	Tonnen H_2SO_4
Amerika	665 000	„ „
	2 818 000	Tonnen H_2SO_4

Der Verbrauch an Schwefel aus allen Quellen in den Vereinigten Staaten wird in Rothwell's Min. Ind. 1894, p. 547 für 1893 wie folgt angegeben:

			Reinschwefel
107 661	Tonnen (1017 kg)	Rohschwefel importirt	105 508
1 200	„	im Lande producirt.	1 176
221 000	„	Schwefelkies importirt. . . .	106 880
95 000	„	„ im Lande gefördert.	42 750
		Insgesammt	255 514

[Hierbei ist Zinkblende nicht mit eingerechnet, die, wie ich aus eigener Anschauung weiß, dort in erheblicher Menge zur Schwefelsäureproduction verwendet wird. Man vergleiche auch die später bei Soda gemachten Angaben.]

Ueber Schwefelsäureproduction in Italien macht Candiani einige Angaben (Chem. Ind. 1895, S. 153). Dort bestehen zur Zeit 24 Fabriken mit zusammen 108 000 cbm Kammerraum, von denen 13 nur für den eigenen Bedarf an Superphosphat arbeiten. Alle verwenden ausschließlich Schwefelkies, theilweise von Spanien eingeführt.

Statistik der Salpetersäurefabrikation.

Eine solche ist bisher nur von Jurisch (Chem. Ind. 1894, S. 222) für Deutschland versucht worden. Es hätte aber gar keinen Sinn, seine Zahlen hier wiederzugeben, da sie auf einer völlig willkürlichen Schätzung des „möglicherweise“ in der Landwirthschaft zu Düngzwecken verbrauchten Salpeters beruhen, und z. B. ein Irrthum von 10 Proc. in der letzteren Zahl einen solchen von 75 Proc. in der für Salpetersäurefabrikation angenommenen verursachen würde!

Statistik der Soda- und Chlor-Industrie.

Die statistischen Angaben, welche in der 1. Aufl. dieses Buches Bd. II, S. 691 bis 698 gemacht sind und bis 1877 gehen, sollen hier nicht wiederholt werden, obwohl auch diese Zahlen nicht ohne Interesse sind, und sei hier im Wesentlichen nur neuere Statistik gegeben.

Deutschland. Den Umfang der deutschen Sodaproduction kann man aus den Bd. II, S. 15 angegebenen Zahlen für die zur Fabrikation von Sulfat und Soda verwendeten Mengen von Salz nicht entnehmen; denn diese enthalten einerseits das Salz, welches nur in Sulfat, nicht in Soda verwandelt wurde, andererseits aber ist darin die sehr große, direct zur Ammoniaksodafabrikation verwendete Menge von Salzsoole nicht mit inbegriffen. Diese Zahlen dürfen daher mit den Bd. II, S. 17 für Großbritannien gegebenen nur so weit ver-

glichen werden, als diese für Leblanc-Soda und Sulfat besonders aufgeführt sind, aber nicht mit dem Gesammtquantum, welches bei Großbritannien auch das für Ammoniaksoda in Form von Soole verbrauchte Salz schätzungsweise umfaßt.

Die Gesammt-Sodaproduction Deutschlands wird von Hasenclever in verschiedenen Mittheilungen in der Chem. Ind. folgendermaßen geschätzt, und zwar umgerechnet auf 100 Proc. Na_2CO_3 (was bei Vergleichung mit den unten zu gebenden Zahlen für Großbritannien nicht zu übersehen ist, da bei diesen die calcinirte Soda nur auf 82 Proc., die kaustische auf 102 Proc., die krystallisirte auf 36 Proc. und das Bicarbonat auf 65 Proc. Na_2CO_3 zu rechnen ist):

1877	. . . .	42 500 Tonnen
1883	56 200 Leblanc-Soda 59 100 Ammoniaksoda	115 300 „
1890	30 000 Leblanc-Soda 165 000 Ammoniaksoda	195 000 „
1894 schätzte man sie auf	40 000 Leblanc-Soda 210 000 Ammoniaksoda	250 000 „

Ein- und Ausfuhr von Chemikalien in Deutschland (in metrischen Tonnen):

	1884		1885		1886	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Aetznatron	3 615	1 642	3 261	1 346	2 031	1 467
Chlorkalk	6 339	898	6 178	432	5 630	330
Bicarbonat	457	207	471	315	472	305
Soda, calcinirte . .	3 765	11 082	2 023	11 981	1 322	11 485
„ rohe u. krystallisirte	6 677	4 639	6 103	5 321	1 216	6 101
Schwefelsaures Natrium	—	—	1 719	15 000	1 262	16 980
Salzsäure	2 204	9 820	4 670	9 622	2 637	9 064
Schwefel	11 100	439	11 664	640	12 663	559
Schwefelsäure . . .	7 129	16 135	6 378	17 342	6 603	18 686
Chlorsaures Kali u. Natron	—	—	731	94	915	109

	1887		1888		1889		1890	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Aetznatron . .	1 821	1 794	1 389	1 303	1 165	1 071	710	1 384
Chlorkalk . . .	3 450	475	5 257	746	4 716	807	6 647	552
Bicarbonat . .	506	298	594	272	726	199	514	286
Soda, calcinirte	1 439	15 704	1 192	17 671	402	10 527	333	26 921
„ rohe und krystallisirte .	530	5 582	233	5 676	72	3 364	82	4 902
Schwefelsaures Natrium . .	1 861	23 699	3 227	23 457	1 467	24 225	899	23 534
Salzsäure . . .	2 451	7 926	3 430	7 029	3 593	6 216	4 958	8 066
Schwefel . . .	13 083	560	16 674	556	18 945	822	17 594	806
Schwefelsäure .	7 393	17 137	8 708	15 404	6 712	15 212	8 801	16 852
Chlorsaures Kali und Natron .	837	128	782	300	727	339	550	505

Ein- und Ausfuhr in Deutschland (in metrischen Tonnen):

	1891		1892		1893		1894	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Schwefel, roh u. gereinigt . .	17 172	1 037	19 518	900	23 060	657	20 267	672
Schwefelkies, einschließlich Alaunerz . .	238 643	9 393	218 272	9 951	274 766	15 889	—	—
Aetznatron . .	349	3 112	417	5 819	376	4 908	323	6 553
Soda, roh und krystallisirt .	90	7 875	293	3 838	242	2 496	318	1 664
Soda, calcinirte	199	35 330	148	34 579	420	30 433	753	33 556
Natron, doppelt kohlensaures .	370	333	319	274	343	253	261	294
Natron, schwefelsaures (kryst., calc., saures)	923	27 881	2 164	32 785	452	37 103	655	36 657
Salzsäure . . .	4 812	10 312	4 370	11 761	3 679	10 495	3 561	10 577
Schwefelsäure .	7 189	16 625	6 934	20 343	5 747	18 112	9 019	19 954
Chlorkalk (trocken und flüssig) .	3 430	1 356	2 943	3 569	1 926	3 460	1 380	3 558
Chlorsaures Kali und Natron .	557	449	555	681	764	850	661	956

Ein deutliches Bild der Entwickelung der Sodafabrikation in Deutschland giebt folgende von Hasenclever (Chem. Ind. 1891, S. 191) aufgestellte Tabelle, von mir selbst von 1891 ab ergänzt, in der die Differenzen zwischen Ein- und Ausfuhr für alle Sodaproducte (calcinirte, kaustische, krystallisirte Soda und Bicarbonat), sowie dieselben umgerechnet auf 100 Proc. Na_2CO_3, in metrischen Tonnen angegeben sind:

Jahr	Calcinirte Soda		Kaustische Soda		Krystallisirte Soda		Bicarbonat		Summa auf 100 Proc. reducirt	
	Einf. mehr	Ausf. mehr	Einf. mehr	Ausf. mehr	Einf. mehr	Ausf. mehr	Einf. mehr		Einf. mehr	Ausf. mehr
1872	7 513	—	1 331	—	10 977	—	238	—	12 241	—
1873	10 104	—	1 858	—	12 306	—	472	—	16 093	—
1874	15 413	—	3 751	—	11 040	—	404	—	22 638	—
1875	16 064	—	5 980	—	11 381	—	517	—	26 104	—
1876	14 212	—	7 831	—	13 253	—	503	—	27 500	—
1877	14 530	—	7 985	—	10 679	—	510	—	26 787	—
1878	14 111	—	9 275	—	9 219	—	452	—	27 474	—
1879	15 911	—	6 887	—	10 686	—	366	—	26 475	—
1880	6 061	—	9 373	—	10 053	—	263	—	20 512	—
1881	6 310	—	5 266	—	10 833	—	327	—	16 132	—
1882	5 598	—	6 134	—	7 332	—	297	—	15 251	—
1883	887	—	4 748	—	2 076	—	206	—	7 917	—
1884	—	7 318	1 973	—	2 037	—	250	—	—	3 305
1885	—	8 692	2 299	—	282	—	112	—	—	6 270
1886	—	9 150	676	—	—	1 759	120	—	—	10 204
1887	—	14 095	33	—	—	1 818	150	—	—	15 730
1888	—	16 196	103	—	—	1 959	231	—	—	17 925
1889	—	18 860	112	—	—	1 199	379	—	—	19 548
1890	—	26 083	—	810	—	1 735	163	—	—	28 465
1891	—	35 131	—	2 763	—	7 785	37	—	—	40 520
1892	—	34 431	—	5 402	—	3 545	45	—	—	41 470
1893	—	29 013	—	4 532	—	2 254	90	—	—	34 622
1894	—	32 803	—	6 230	—	1 346	—	33	—	40 089

Chlorkalk. Deutsche Ein- und Ausfuhr in Tonnen:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr Ueberschuß	Ausfuhr Ueberschuß
1882	5 817	377	5 440	—
1883	5 127	671	4 456	—
1884	6 339	898	5 441	—
1885	6 179	432	5 747	—
1886	5 630	300	5 330	—
1887	3 450	475	2 975	—
1888	5 257	745	4 512	—
1889	4 716	807	3 907	—
1890	6 647	552	6 093	—
1891	3 430	1 356	2 074	—
1892	2 943	3 569	—	626
1893	1 926	3 460	—	1 534
1894	1 380	3 558	—	2 178

Bei Betrachtung dieser Zahlen darf natürlich nicht übersehen werden, daß der innere Verbrauch Deutschlands, der hier gar nicht zum Ausdruck kommt, während der Berichtsperiode ganz gewaltig gestiegen ist.

Großbritannien. Die in den Jahren 1852 bis 1892 zur Sulfat- und Sodafabrikation verwendeten Mengen von Salz sind Bd. II, S. 17 angeführt worden, getrennt für das Leblanc- und Ammoniakverfahren. Hier seien noch die Zahlen für 1893 und 1894 nachgetragen, aus denen erhellt, daß die seit 1891 (wo 855 029 Tonnen Salz verbraucht wurden) eingetretene Abnahme der Sodaproduction stetig fortschreitet. Die Production von Ammoniaksoda nimmt immer noch zu, aber diejenige von Leblanc-Soda ist geringer als in irgend einem Jahre seit 1874.

Es wurden Tonnen Salz zersetzt für:

	1893	1894
Leblanc-Verfahren	467 562	434 298
Ammoniak-Verfahren	349 609	361 603
Insgesammt	817 171	795 901

Die Zahl der Sodafabriken in Großbritannien betrug 1894: 71.

Folgende Tabelle giebt nach den amtlichen Ausweisen die Statistik der Soda- und Chlorkalkproduction für Großbritannien in englischen Tonnen. Die calcinirte Soda ist dabei auf 48° engl. = 82 Proc. Na_2CO_3, die kaustische Soda auf 60° = 102,6 Proc. Na_2CO_3 reducirt.

Jahr	Calcinirte Soda Leblanc 48°	Calcinirte Soda Ammoniak 48°	Krystallsoda 21°	Kaustische Soda 60°	Bicarbonat 38°	Chlorkalk, und dessen Aequivalent an chlors. Kali
1877	217 556	6 220	169 769	74 663	12 109	105 529
1878	196 876	11 116	170 872	84 642	11 756	105 044
1879	230 683	15 526	185 319	86 511	13 083	115 290
1880	266 093	18 800	192 926	106 384	13 539	131 606
1881	238 687	20 400	203 773	108 310	12 853	135 826
1882	233 213	39 000	180 846	116 864	14 115	135 170
1883	227 284	52 750	188 678	119 929	13 609	141 868
1884	204 072	61 480	182 567	141 639	14 576	128 651
1885	184 597	77 530	202 705	144 954	15 179	132 761
1886	165 782	85 000	182 379	153 884	15 083	136 234
1887	255 272		?	169 463	?	139 935
1888						
1889						
1890						153 000

Leider hören von 1887 die Statistiken der British Alkali Maker's Association auf, oder werden jedenfalls auch auf Anfrage nicht mehr mitgetheilt.

Ausfuhr von Chemikalien aus England.

Alkali (d. h. calcinirte, kaustische, krystallisirte Soda und Bicarbonat):

	1893 Tonnen	1894 Tonnen
Nach Rußland	15 265	9 929
„ Schweden und Norwegen	6 665	6 787
„ Deutschland	6 715	6 367
„ Holland	4 470	5 269
„ Frankreich	2 360	2 317
„ Spanien	11 560	15 407
„ Italien	9 955	10 789
„ Vereinigte Staaten	173 325	166 834
„ Australien	7 085	11 532
„ Engl. Nordamerika	10 820	11 718
„ Andere Länder	43 415	52 022
	291 635	298 971

Chlorkalk.

	1893	1894
Nach Vereinigte Staaten	39 330	39 327
„ Andere Länder	27 055	25 216
	66 385	64 543

An chlorsaurem Kali nahm allein Japan 1893 von England 1504 Tonnen (außerdem von Deutschland 54, andersher 17 Tonnen).

Preise der Krystallsoda in England:

Jahr	Preis pro Tonne Pfd. Strl.	Sh.	d.
1800	44	10	—
1810	59	10	—
1820	36	10	—
1830	18	5	—
1840	10	2	6
1850	5	10	—
1860	6	15	—
1868	4	2	6
1878	3	12	6
1886	2	15	—
1889	2	2	6

Preise der calcinirten 48grädigen Soda in Liverpool[1]):

Jahr	Preis pro Tonne Pfd. Strl.	Sh.	d.
1830	26	10	—
1839 bis 1840	15	—	—
1878	5	10	—
bis	6	—	—
1886	4	—	—
1891	4	15	—

Preis des Chlorkalks in England[1]):

Jahr	Preis pro Tonne Pfd. Strl.	Sh.	d.
1799	168	—	—
1805	120	—	—
1815	80	—	—
1830	20	—	—
1850	13	15	—
1868	10	12	—
1878	5	—	—
1886	5	17	6
1891	6	10	—

[1]) Chem. Ind. 1891, S. 355.

Frankreich. Für Frankreich stellen sich die in der Sodafabrikation verbrauchten Salzmengen wie folgt (in metrischen Tonnen):

Jahr	Sulfat- und Leblanc-Verf.	Ammoniak-Verfahren	Zusammen
1878. . .	117 015	32 891	149 906
1879. . .	118 770	43 640	162 410
1880. . .	125 317	47 952	173 269
1881. . .	127 230	60 023	187 253
1882. . .	123 911	72 174	196 085
1883. . .	125 655	85 854	211 518
1884. . .	125 695	97 491	223 186
1885. . .	126 990	120 551	247 541
1886. . .	120 001	141 181	261 182
1887. . .	112 024	152 202	264 226
1888. . .	107 020	155 902	262 992

Ein- und Ausfuhr für Frankreich (in metrischen Tonnen):

	1889		1890		1891		1892	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Salzsäure . . .	5 038	4 103	3 334	3 134	3 906	1 975	3 872	1 517
Salpetersäure .	443	546	713	549	724	606	809	675
Schwefelsäure .	6 758	13 191	3 545	5 687	2 948	3 116	3 012	3 437
Kaustische Soda	3 291	5	2 058	348	1 218	1 455	242	510
Rohsoda und natürl. Soda	59	1 494	8	178	45	2 640	16	1 088
Calcinirte Soda	407	5 226	361	3 118	521	2 300	574	2 433
Krystallsoda . .	302	27 167	1 501	30 691	205	25 548	68	26 558
Bicarbonat . .	303	203	380	43	576	37	649	100
Chlorkalk . . .	—	—	—	—	792	5 245	690	8 917
Chilisalpeter . .	—	—	—	—	178 885	6 450	199 946	7 641
Natriumsulfat .	2 240	11 772	42	14 067	170	—	157	—
Chlors. Kali . .	—	200	—	135	—	254	—	129
Chlors. Natron und Baryt .	—	183	—	171	—	272	—	284

Für die Vereinigten Staaten von Amerika wird folgende Statistik für das am 1. Mai 1890 endende Fiscaljahr gegeben (Oil, Paint & Drug Reporter, 1895, No. 6, p. 24c). Die Gesammtproduction der Vereinigten Staaten in jenem Jahre wird geschätzt auf

Calcinirte Soda . .	98 801 200 Pfd.	=	38 204 metr. Tonnen
Krystallsoda . . .	144 641 705 „	=	58 290 „ „

Bicarbonat . . .	60 678 750	Pfd.	=	24 453	metr.	Tonnen
Kaustische Soda . .	33 002 720	„	=	13 299	„	„
Schwefelsäure 50° B.	1 009 683 407	„	=	406 901	„	„
„ 60° B.	20 379 908	„	=	8 213	„	„
„ 66° B.	354 533 657	„	=	142 863	„	„

(Von obigen Zahlen ist diejenige für Bicarbonat sehr auffallend hoch.)

Rothwell's Mineral Industry 3, 98 giebt folgende Zahlen für die Ein- und Ausfuhr nach den Vereinigten Staaten an (in Pfund zu 453 g):

Jahr	Calcinirte und krystallisirte Soda	Kaustische Soda	Bicarbonat	Chlorkalk
1890	360 521 656	88 345 462	916 355	105 696 046
1891	347 822 902	68 154 226	1 500 663	108 880 831
1892	361 648 637	54 384 120	1 466 595	109 888 561
1893	348 972 506	52 116 492	1 380 426	98 618 147
1894	219 517 064	46 554 322	—	96 256 251

Chlorsaures Kali:

1893	3 881 791	Pfd.
1894	4 599 969	„

Gesammtproduction der Erde.

Soda. Im Jahre 1882 schätzte sie Weldon (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 2), umgerechnet auf 100 Proc. Na_2CO_3:

	Leblanc-Soda	Ammoniak-soda	Insgesammt
England	380 000	52 000	432 000
Frankreich	70 000	57 125	127 125
Deutschland	56 000	44 000	100 500
Oesterreich	39 000	1 000	40 000
Belgien	—	8 000	8 000
Vereinigte Staaten . .	—	1 100	1 100
	545 500	163 225	708 725

Seitdem haben sich die Verhältnisse in den Hauptindustrieländern stark geändert, wie die früher gegebenen Special-Statistiken zeigen. Die Production von England ist, wie die Angaben über den Salzverbrauch zeigen, nicht sehr erheblich gewachsen, diejenige in Frankreich etwas mehr, diejenige von Deutschland aber hat sich um weit über das Doppelte vermehrt (S. 644), und die Vereinigten Staaten sind überhaupt erst später ins Feld gerückt. Heute wird die Gesammtproduction sicher 1 Mill. Tonnen Na_2CO_3 überschreiten.

Chlorkalk und chlorsaure Salze. Eschellmann (Chem. Ind. 1889, S. 2) macht für 1888 folgende Schätzung der Production:

Chlorkalk.

England	142 605	=	49 912	Tonnen Chlor
Continent	40 000	=	14 000	„ „
	182 605		63 912	Tonnen Chlor

Chlorsaures Kali.

England	6 000	=	1 737	Tonnen Chlor
Continent	1 500	=	435	„ „
	7 500	=	2 172	Tonnen Chlor

Salzsäure 20° B.

Deutschland	148 450	=	49 000	Tonnen Chlor

Dies entspricht einem Gesammtbetrage an Chlor von 115 084 Tonnen, welches in den fertigen Producten enthalten ist, aber ca. 300 000 Tonnen Chlor in den verbrauchten Rohmaterialien entspricht.

Kolb schlägt die Gesammtproduction Europas an Chlorkalk für 1892 auf 220 000 Tonnen an.

Nachträge.

Zu Bd. I, S. 12 und 812. Schwefelgewinnung in Sicilien. Nach Chem. Trade Journ. **14**, 320 verdrängt der Gill'sche Ofen immer mehr die Calcaroni, und soll dabei eine Mehrproduction von 50 Proc. Schwefel erzielt werden. Dieser Ofen ist überwölbt; im Inneren befindet sich ein kleineres Gewölbe, in dem ein Koksfeuer brennt. Jede solche „Zelle“ faßt 5 bis 30 cbm Erz; es werden deren meist sechs in einer ringförmigen Batterie zusammengestellt. Aus der ersten Zelle treten die Gase durch Seitenöffnungen in die nächste über, und wenn die Schmelzung in der ersten Zelle beendigt ist, ist die zweite durch die heißen Gase schon auf den Entzündungspunkt gebracht, brennt dann von selbst fort u. s. w. Die mit viel Schwefeldampf beladenen Gase gehen also nicht, wie bei den Calcaroni, verloren, die Ausbeute ist viel größer als früher, die Zeit viel kürzer (drei bis vier Tage für jede Zelle) und in Folge der viel geringeren Rauchmenge kann man fast das ganze Jahr hindurch ohne Schädigung der Vegetation arbeiten. Im Jahre 1888 gab es nur 365 solcher Zellen in 40 Schwefelgruben, 1894 aber schon 1821 Zellen in 225 Gruben (d. h. mehr als zwei Drittel aller Gruben).

Ein Bericht des italienischen Ackerbauministers aus dem Jahre 1894 (Chem. Ind. 1895, S. 182) schildert die schwierige Lage der sicilianischen Schwefelindustrie.

Bechhold (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 33) beschreibt die Schwefelgewinnung in Sicilien nach den bekannten Methoden.

Zu Bd. I, S. 15. Schwefelvorkommen in Rußland. Nach Chem. Ind. 1892, S. 443 wird das Schwefellager zu Tschirkat in Daghestan in der Art abgebaut, daß jährlich 300 000 Pud Schwefel gewonnen werden, welche nach Baku zu 1,18 Rubel pro Pud (16,38 kg) geliefert werden.

Nach der Chem.-Ztg. 1894, S. 2002 ist in Transkaspien, 60 Werst vom Hafen Usun-Ada am Kaspischen Meere und nur 2 Werst von der Eisenbahnlinie, ein großes Schwefellager entdeckt worden, dicht unter der Erdoberfläche, also durch Tagebau zu gewinnen. Das Erz enthält 35 bis 40 Proc. S und stellt sich auf 20 bis 25 Kopeken pro Pud in Usun-Ada. Falls das Lager sich als nachhaltig erweist, so würde es den sicilianischen Schwefel aus Rußland ganz verdrängen.

Zu Bd. I, S. 17. Gewinnung von Schwefel aus Schwefelkies. Buisine (Deutsch. Pat. Nr. 73222) will dazu halbgerösteten Schwefelkies mit Schwefelsäure erhitzen, wobei Eisenvitriol als Nebenproduct gewonnen wird. Nach Nr. 79706 soll man zu diesem Zwecke den Schwefelkies in geschlossenen Gefäßen bei etwa 700° abdestilliren und den Rückstand mit Schwefelsäure behandeln; das so erhaltene Gemisch von Schwefel, Ferrosulfat und Kupfersulfat soll direct zur Bekämpfung gewisser Traubenkrankheiten benutzt oder durch Auslaugen und Cementiren der Sulfate und Schmelzen des in Wasser unlöslichen Rückstandes auf metallisches Kupfer, Eisenvitriol und Schwefel verarbeitet werden.

Zu Bd. I, S. 21. Verschiedenheiten in dem Verhalten von Pyrit und Markasit. Ausführliche Untersuchungen hierüber hat A. N. Brown veröffentlicht (Chem. News 1895, 71, 132 und folgende Nummern).

Zu Bd. I, S. 33. Schwefelkies in Italien. Candiani (Chem. Ind. 1895, S. 153) macht hierüber Mittheilungen, wonach auch in Sicilien vorzüglicher Kies aufgefunden worden ist. Sämmtliche (24) italienische Schwefelsäurefabriken arbeiten mit Kies, zum Theil mit spanischem, keine einzige mit Schwefel.

Zu Bd. I, S. 39. Analysen von amerikanischen Schwefelkiesen giebt Stahl (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 54). Nr. 1 von Tallapoosa Mine, Georgia 1882; Nr. 2 Rogers Mine, Paulding Co., Dallas, Georgia; Nr. 3 Sulphur Mines Co. of Virginia, Louisa Co. 1884. Nr. 4 Peru Zinc Co., La Salle, Ill. Nr. 5 Dodgeville, Wis. Nr. 6 dieselbe Grube wie Nr. 3, aber von 1891. Nr. 7 Davis Sulphur Ore Co., Franklin Co., Mass. 1891.

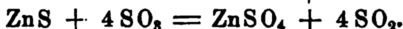
	1	2	3	4	5	6	7
Wasser	—	—	2,9	—	—	1,3	0,8
Schwefel . . .	45,1	37,6	37,1	50,2	43,7	40,6	42,4
Eisen	—	40,6	41,5	—	—	37,3	35,4
Kupfer	3,1	5,2	0,6	—	—	1,0	1,4
Zink	3,0	4,5	0,8	—	—	1,9	5,5
Cadmium . . .	0,1	0,01	?	—	—	?	?
Unlösliches . .	2,9	9,5	14,7	—	1,4	10,5	6,1
Arsen	?	?	0,02	—	—	Spur	Spur

Zu Bd. I, S. 47. Analyse von Schwefelkies. Gladding (Chem. News 1894, 70, 181) glaubt meine Schwefelbestimmungsmethode in einigen Einzelheiten verbessern zu können. In Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 69 habe ich nachgewiesen, daß dies nicht der Fall ist. Vgl. auch Chemical Trade Journal 1895, 17, 259 u. Journ. Amer. Chem. Soc. Nr. 10, Oct. 1895.

Zu Bd. I, S. 51 und 814. Watson's Methode zur Bestimmung von Schwefel in Abbränden giebt bei Schwefelkies, welcher viel Zink

enthält, ungenaue Resultate, und ist für Zinkblende-Abbrände ganz unbrauchbar.

Zu Bd. I, S. 56. Behandlung von gemischten, zinkblendehaltigen Erzen. Hart (Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 544) schlägt vor, solche Erze in einer Sulfatschale mit Schwefelsäure zu behandeln, nachdem die Masse breiig geworden ist, sie in dem anstoßenden Muffelofen abzurösten und sämmtliche Gase in die Bleikammern zu leiten. Das Zink bliebe im Rückstande als Zinksulfat, welches durch Auslaugen von dem Rückstande getrennt und als Krystalle gewonnen werden könne. Die Reaction sei vermuthlich:



$$ZnS + 4SO_3 = ZnSO_4 + 4SO_2.$$

Man könne das Zinksulfat auch zum Anreichern von armen Zinkerzen verwenden, deren Schwefel beim Rösten durch den Sulfatsauerstoff leichter oxydirt werde.

Zu Bd. I, S. 58. Gasreinigungsmasse zur Schwefelsäurefabrikation. Wenn diese nicht von Cyanverbindungen befreit wird, so können diese, nach dem englischen amtlichen Alkali-Report No. 31, p. 89 schlimme Störungen im Kammerbetriebe veranlassen.

Zu Bd. I, S. 65. Untersuchung des Chilisalpeters. Gilbert (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 495) macht darauf aufmerksam, daß im Chilisalpeter immer Kalisalpeter vorkomme, und stets vorgekommen sei, weshalb der in neuester Zeit erhobene Warnungsruf dagegen unbegründet sei, daß man den Chilisalpeter auf Grund der Bestimmung des Nichtsalpeters [der „Refraction“] kaufe, und dabei zum Theil KNO_3 für das an Stickstoff reichere $NaNO_3$ erhalte. Der Gehalt an KNO_3 überschreite sehr selten 5 Proc. und die dadurch entstehende Verminderung des Stickstoffgehaltes werde durch den höheren Werth des Kalis für die Landwirthschaft mehr als aufgewogen. Die alte Differenzmethode werde mit Bestimmtheit von den Producenten festgehalten, und sei praktisch sehr nützlich, sogar besser als die einfache Stickstoffgarantie von 15,5 Proc., welche die landwirthschaftlichen Versuchsanstalten verlangen. Jones (ebend. S. 698) erwähnt, daß zeitweise auch kalireichere Sorten im Handel vorkämen, die aus dem Kielwasser der Salpeterschiffe gewonnen werden, aber nur in geringer Menge.

[Bei diesen Discussionen ist nur der Standpunkt der Landwirthschaft wahrgenommen worden, für welche das Kali allerdings von Nutzen ist. Der Schwefelsäure- oder Salpetersäurefabrikant hingegen hat von dem Kali nicht den mindesten Nutzen, und für ihn hat in der That *nur* die Stickstoffbestimmung einen Werth, wie ich schon in der Chem. Ind. 1883, S. 369 betont habe; vgl. Bd. I, S. 65. Die längst geübte Gewinnung von Salpeter aus dem Kielwasser der Salpeterschiffe ist in neuester Zeit in England als etwas Neues patentirt worden!]

Zu Bd. I, S. 61. Ein neues Lager von Natriumnitrat ist in Columbien aufgefunden worden (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 1001). Es befindet sich etwa 100 km entfernt von San Juan de la Cienaga und war bis dahin auf einem Bezirke von 75 qkm nachgewiesen worden. Es hat eine Mächtigkeit von 30 cm bis 3 m, hält durchschnittlich 11 bis 12 Proc. $NaNO_3$, daneben

Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Silicate. Eine Schätzung des zu gewinnenden Nitrats hat eine Menge von über 7 Mill. Tonnen ergeben.

Eine Beschreibung der Fabrikation von Natronsalpeter und Jod in Chili von Buchanan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 128) bietet kaum etwas Neues.

Zu Bd. I, S. 74. Fabrikation der Salpetersäure. Prentice (Deutsch. Pat. Nr. 79645) nimmt diesen Proceß in continuirlicher Weise vor. Das Natriumnitrat wird außerhalb der Retorte innig mit Schwefelsäure gemischt, am besten in einer Mörtelmühle (nach dem englischen Pat. Nr. 8902, 1893 soll man dabei einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure nehmen und den Rückstand später zur Fabrikation von Superphosphat benutzen). Der so entstehende Schlamm wird in eine erwärmte Vorkammer geführt, in der sich das Nitrat in der Säure auflöst, aber noch keine Salpetersäure abgespalten wird [?]; hier werden Chlor und Untersalpetersäure frei und entweichen in eine Verdichtungsvorrichtung. In Folge davon wird die Salpetersäure später rein von flüchtigen Verunreinigungen sein [?]. Das Gemenge kommt nun in die Retorte, welche länglichen Grundriß hat und durch vom Deckel herkommende, nicht ganz bis zum Boden reichende Scheidewände in eine Anzahl von Einzelkammern getheilt ist. Ueber jeder derselben ist der Deckel mit einem Helm und Dampfabzug versehen. Die Retorte wird von unten geheizt und die Feuergase umspülen dann auch die Seiten derselben. Das aus der Vorkammer austretende Gemisch kommt in die erste Kammer der Retorte, wo es ins Kochen geräth und große Mengen von starker Salpetersäure, mit etwas Untersalpetersäure, entwickelt, die nach einem Verdichter abgeleitet werden. Das Gemisch fließt nun, ohne aus dem Kochen zu kommen, immer weiter von Kammer zu Kammer, unter Abgabe von reiner Salpetersäure, die aber in den folgenden Kammern immer schwächer wird. In der letzten, unmittelbar über dem Feuer liegenden Kammer ist die Temperatur am höchsten; hier wird die letzte Salpetersäure mit viel Wasser und etwas Schwefelsäure abgetrieben, und das von Salpetersäure freie Bisulfat abgezogen. Hierdurch soll es gelingen, mehr als $^2/_3$ an Brennstoff und $^4/_5$ der Verdichtungsanlage [?] zu sparen. Ein wöchentlich 4000 kg erzeugender Destillationsapparat soll weniger als 2000 kg wiegen. — Ein von Prentice darüber gehaltener Vortrag (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 323) bietet nichts Neues. In der Discussion wurde bezweifelt, ob sich das System für solche Fabrikanten, die nicht zugleich aus dem Rückstande Superphosphat machen können, anwenden lasse. Nach neueren Nachrichten soll man viel mehr Schwefelsäure als bei dem alten Verfahren verbrauchen.

Zu Bd. I, S. 82 und 817. Guttmann's „Wasserbatterie" zur Condensation von Salpetersäure wird von ihm in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 37 beschrieben. Durch Mithülfe eines Luftinjectors gewinne man 98 Proc. der theoretischen Menge von Salpetersäure als Säure von 96 Proc. HNO_3 und etwa 2 Proc. in dem auf die Condensationsröhren folgenden Plattenthurme als Säure von 40° B., mit einem Kohlenverbrauche von 1 kg Kohle für 3,5 kg hochconcentrische Säure mit nur 1 Proc. N_2O_4. [Hier muß ein Irrthum sein, da die erwähnte Ausbeute schon gleich der Theorie wäre, ohne N_2O_4 und Verluste zu rechnen.] Man verbrauche an Kühlwasser stündlich 1,5 bis

2 hl für einen Doppelcondensator und etwa 2 cbm Preßluft von 4 At. Spannung. Die Dauer der Destillation sei auf 9 bis 11 Stunden gefallen. Der Kostenpreis der neuen Condensationsbatterie betrage nur die Hälfte von demjenigen der alten. Weitere Verbesserungen enthält Guttmann und Rohrmann's Patent Nr. 73 421.

In Guttmann's Werk: „Fabrikation der Explosivstoffe", 1895, findet sich eine sehr gute Zusammenstellung über die Fabrikation der Salpetersäure, mit vielen Abbildungen.

Hart (Engl. Pat. Nr. 17 289, 1894) verwendet einen einerseits dem Guttmann'schen, wie andererseits den sonst angewendeten Kühlschlangen ähnlichen Condensationsapparat für Salpetersäure, bei dem ein System von nur schwach gegen die Horizontale geneigten, über einander liegenden Glasröhren in Anwendung kommt, die von einem senkrechten Standrohre ausgehen und in ein anderes senkrechtes Rohr einmünden; die Kühlung findet durch Aufspritzen von Wasser statt, welches dabei verdampft und sehr wirksam kühlend wirkt. Die Dämpfe gehen also gleichzeitig durch alle die geneigten Röhren hindurch. Hart behauptet, daß nach seiner Methode die Destillation doppelt so schnell als gewöhnlich, mit sehr geringem Brennstoffaufwand und sehr geringer Bildung von N_2O_4, eintrete.

Die Fabrikation von Salpetersäure im luftverdünnten Raume wird von Valentiner (Deutsch. Pat. Nr. 63 207) in der Art ausgeführt, daß die zur Zersetzung des Natriumnitrats mit Schwefelsäure dienende, stehende Retorte mit einer Kühlschlange und diese wieder luftdicht mit einer Vorlage verbunden ist, aus der (mit Einschaltung einer Wulf'schen Flasche) die Luft durch eine Luftpumpe abgesaugt wird. Hierbei kann man höchst concentrirte, reine Salpetersäure gewinnen. [Nach diesem Verfahren gewonnenes, ganz reines Salpetersäurehydrat kommt jetzt in den Handel. Daß man solches durch Anwendung der Destillation im luftverdünnten Raume erhalten kann, hatte ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 167 gezeigt. Die betreffende Nummer erschien am 15. März 1891; Valentiner's Patent datirt vom 8. September 1891.]

Hallwell (Chem.-Ztg. 1895, S. 118) macht über die praktische Ausführung des Verfahrens nähere Angaben. Die gußeiserne Retorte faßt eine Ladung von 800 kg Nitrat und hat eine der Kugelform sich annähernde Gestalt; sie wird nicht direct von der Flamme, sondern nur von heißen Gasen umspült. Sie besitzt oben Stutzen zum Abdestilliren der Säure, zum Einfüllen von Nitrat, zum eventuellen Einlassen von Luft für ein Thermometer (unten geschlossen) und zum Einsaugen von Schwefelsäure. Auf den 200 mm weiten Destillirstutzen ist ein zur Beobachtung des Inneren dienender Glascylinder aufgedichtet; dann kommt ein Thonkrümmer zur Verbindung mit der thönernen Kühlschlange. Diese hat 60 mm lichte Weite und circa 4,7 qm Kühlfläche; sie endet in einem Verbindungsrohre mit Dreiweghahn. Dann kommen zwei Thonflaschen von 260 Liter Inhalt mit unterem Abflußhahn, eine kleinere von 80 Liter Inhalt, eine kleinere Thonschlange von 60 mm Lichtweite und 2,4 qm Kühlfläche, eine Thonflasche von 260 Liter Inhalt und fünf kleinere Thonflaschen von 80 Liter Inhalt, alle mit Ablaßhähnen

am Boden und kleinen Lufthähnen oben. In der zweiten kleinen Thonflasche hinter der zweiten Kühlflasche wird Wasser, in der vierten Schwefelsäure vorgelegt; in diesen beiden Flaschen gehen die Eintrittsrohre bis in die Flüssigkeit. Die letzte Thonflasche ist direct mit der Luftpumpe verbunden. Die beiden großen Flaschen hinter der ersten Kühlschlange empfangen den größeren Theil der condensirten Säure und werden vermittelst des Dreiweghahnes abwechselnd eingeschaltet, so daß die Säure während des Betriebes abgezogen werden kann.

Die Dichtungen werden alle durch gerillte Flantschen mit Wasserglasasbestkitt besorgt, die durch das Vacuum um so dichter zusammengehalten werden; sie halten vorzüglich.

Nach dem Füllen mit Nitrat werden alle Stutzen geschlossen, die Luftpumpe wird angelassen und durch den betreffenden Stutzen nach Oeffnung seines Hahnes wird Schwefelsäure eingesaugt. Sofort entwickelt sich viel Gas; zuerst Nitrosylchlorid, das meist bis in die Vorlagen hinter der zweiten Schlange geht. Wenn das Vacuum auf 500 mm Quecksilber gestiegen ist, wird angefeuert. Das Thermometer steigt auf 80° und wird während der Hauptphase auf dieser Temperatur gehalten. Die Luftverdünnung hält man auf 650 bis 670 mm. Zuletzt muß man die Temperatur auf 120 bis höchstens 130° steigern. Wenn dabei nichts mehr übergeht, wird die Luftpumpe abgestellt und die Temperatur auf 170 bis 175° gesteigert, um das Bisulfat dünnflüssiger zu machen.

Durch die niedrige Temperatur wird die Zersetzung der Salpetersäure und die reducirende Wirkung der Eisenwandungen auf ein Minimum gebracht. Die Ausbeute ist daher fast gleich der theoretischen und fast ganz in Form von concentrirter Säure. Bei nicht getrocknetem 95 procentigem Salpeter und Schwefelsäure von 60° B. erhält man 95,7 Proc. der theoretisch gewinnbaren Säure mit einem Durchschnittstiter von 45° B. (78 Proc. HNO_3) und in den hinteren Vorlagen 3,8 Proc. als dünne, unreine Säure von 14° B., zusammen 99,6 Proc. Mit ungetrocknetem Salpeter und Schwefelsäure von 64° B. erhält man 99 Proc. als Säure von 46° B. (81 Proc. HNO_3) und 0,8 Proc. als dünne Säure, zusammen 99,8 Proc. Die dünne Säure läßt man in den Vorlagen, bis sie auf 36° B. gekommen ist. Mit trockenem Salpeter und Schwefelsäure von 66° B. erhält man wirkliches Monohydrat. Die Säure von 48° B. enthält nur 0,04 Proc. N_2O_3 und gar kein Chlor, während die sonst an Sprengstofffabriken gelieferte chlorfreie Säure von 48° B. 0,95 bis 1,92 Proc. N_2O_3 enthält.

Während man sonst nur Ladungen von 300 bis 400 kg Nitrat macht und dazu 15 bis 20 Stunden braucht, erfordert hier eine Ladung von 800 kg nur sieben bis acht Stunden. Man macht bequem zwei Ladungen in 24 Stunden, also vier bis fünf Mal so viel wie sonst. Der Kohlenverbrauch ist 8 bis 9 Thle. für das Heizen und 6 bis 7 Thle. für das Vacuum, zusammen 14 bis 16 Thle. auf 100 Salpeter; bei dem alten Verfahren 32 bis 35 Thle. auf 100 Salpeter. Auch wird der Dampf und die comprimirte Luft für das Raffiniren gespart. Die Haltbarkeit der Retorten ist gewiß größer als früher, ebenso die der Thongefäße. Die ersten Vorlagen werden nur 35 bis 42° warm, die hinteren bleiben kalt; Springen tritt nie ein, noch weniger Zusammendrücken durch die Luft. Die Gefäße werden etwas starkwandig und fast kugelförmig gemacht. Sprünge in

den Krümmern und schlechte Stellen in den Vorlagen werden durch Auflegen von in Wasserglas getauchtem Asbestpapier reparirt. Bei zu starkem Schäumen, welches man durch den Glascylinder beobachten kann, wird durch Oeffnen des Lufthähnchens sofort Ruhe geschafft. Der ganze Apparat nimmt nur eine Länge von 12 m, der Ofen eine Breite von 5,50 m, die Condensation 1,50 m ein. Es sollen Apparate in größerem Stile, für 2500 bis 3000 kg, eingerichtet werden. Die hygienischen Bedenken der gewöhnlichen Salpetersäurefabrikation fallen beim Arbeiten im Vacuum natürlich vollständig fort. [Wie hält sich die Luftpumpe? Nach von mir empfangenen Nachrichten soll der Verbrauch an Schwefelsäure größer als sonst sein, und die Ausbeute an stärkster Säure nicht ganz den Erwartungen entsprechen.]

Nach A. Vogt (Engl. Pat. Nr. 22018, 1891) soll man Alkalinitrat mit dem gleichen Gewicht eines „inerten“ Materials, wie Kalk, Eisen- oder Manganoxyd mischen, mit Wasser zu Brei anmachen, trocknen, in Stücke zerbrechen und diese in senkrechten Retorten aus Thon oder Eisen auf 350° erhitzen, unter Durchleiten von gleichfalls auf 350° erhitztem Wasserdampf und Kohlensäure. Salpetersäure destillirt ab und ein Alkalicarbonat bleibt zurück, das durch Auslangen von dem inerten Material getrennt wird. Um die Condensation niederer Stickstoffoxyde zu vermeiden, wird etwas erhitzte Luft den aus der Retorte kommenden Gasen, oder aber schon dem einzuleitenden Dampf und der Kohlensäure beigemengt.

Man vergleiche auch das Verfahren von Lunge und Lyte (Deutsch. Pat. Nr. 74487, oben S. 231), bei dem Eisenoxyd in Anwendung kommt und kaustische Soda gebildet wird. Ferner das Verfahren von Garroway (Deutsch. Pat. 79699, 230), der Salpeter mit Kalk und überhitztem Wasserdampf erhitzt.

Darling und Forrest (Engl. Pat. Nr. 5808, 1894) wollen Salpetersäure durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalinitrat neben metallischem Kalium oder Natrium erhalten. Dieses Verfahren wird durch das Patent Nr. 13171, 1895 auch auf die Erzeugung von Stickstoffoxyden (neben Natronhydrat) für die Schwefelsäurefabrikation ausgedehnt.

Campbell und Irvine (Engl. Pat. Nr. 9782, 1894) patentiren die Darstellung von Salpetersäure durch Mahlen von Salpeter mit trockenem „Bisulfat“ von der gewöhnlichen Fabrikation und Eintragen in eine mit mechanischem Rührwerk versehene Retorte.

Garroway (Engl. Pat. Nr. 2466, 1895) will Natriumnitrat mit Eisenvitriol oder Alaun erhitzen und aus dem Rückstande Natriumsulfat nebst Eisenoxyd oder Thonerde gewinnen.

Darstellung von Salpetersäure durch directe Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einflusse der stillen Entladung. Siemens und Halske (Deutsch. Pat. Anm. S, Nr. 8134, 1894) wollen diese bekannte Reaction, die unter gewöhnlichen Umständen viel zu langsam verläuft, dadurch besser bewirken, daß sie Ammoniakgas zutreten lassen, worauf eine reichliche Bildung von Ammoniumnitrat eintritt, das sich in festem Zustande abscheidet und von Zeit zu Zeit entfernt wird.

Darstellung von Salpetersäure durch Denitrirung von Nitroglycerin-Abfallsäuren ꝛc. Eine ausführliche Beschreibung dieser Industrie, aus O. Guttmann's „Industrie der Explosivstoffe“, findet sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 456.

Concentration von Salpetersäure. H. A. Frasch (Deutsch. Pat. Anm. F, Nr. 6829, 1893) stellt sehr concentrirte Salpetersäure dar, indem er die Dämpfe aus der Salpetersäureretorte durch einen, über den Siedepunkt der Säure erhitzten Thurm aufsteigen läßt, in welchem heiße, concentrirte Schwefelsäure herabströmt, oder in dem andere wasserentziehende Mittel, wie wasserfreies Natriumsulfat oder gebrannter Gyps, auf die gemischten Dämpfe wirken können.

Pumpen von Salpetersäure. Für diesen Zweck hat Paul Kestner in Lille Pulsometer ganz aus Steinzeug construirt, welche von Ludwig Rohrmann zu Krauschwitz bei Muskau in Schlesien geliefert werden.

Zu Bd. I, S. 88. Specifische Wärme des flüssigen Schwefeldioxyds. Nach Mathias (Compt. rend. **119**, 404) ist diese zwischen — 20° und + 130° =

$$0{,}31712 + 0{,}0003507\,t + 0{,}000006762\,t^2.$$

Zu Bd. I, S. 91. Gesundheitsschädlichkeit der schwefligen Säure. Lehmann (Arch. f. Hyg. **18**, 180; auszügl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 612) hat Untersuchungen über die gesundheitsschädlichen Wirkungen der SO_2-Dämpfe gemacht. Nicht daran Gewöhnte werden durch 0,012 pro Mille sehr wenig, durch 0,015 pro Mille schon mehr belästigt. 0,030 pro Mille bewirkt nach wenigen Minuten heftiges Nasenbeißen, Niesen und leichten Hustenreiz, was nach zehn Minuten wieder abnahm. Die Beamten und Arbeiter der Fabrik werden auch durch 0,037 pro Mille nur wenig belästigt, so daß die Empfindlichkeit gegen SO_2 durch Gewöhnung abzunehmen scheint.

Ueber die durch Hüttenrauch verursachte Schädigung des Pflanzenwuchses handelt das Buch von Borggreve „Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk“ (Frankfurt 1895). Vgl. auch dessen Besprechung in Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 584.

Zu Bd. I, S. 119. Gefrierpunkte der Schwefelsäuren. Sehr ausführliche Tabellen hierüber giebt eine aus R. Pictet's Laboratorium stammende Arbeit von Thils (Chem.-Ztg. 1892, S. 1688; Journ. Soc. Chem. Ind., 1893, p. 827), deren Wiedergabe hier nicht lohnend wäre. Pictet selbst giebt folgende Tabelle, welche auffällige Abweichungen von allen anderen Bestimmungen enthält (Compt. rend. **119**, 642):

Formel	Proc. SO_4H_2	Spec. Gew.	Gefrierpunkt	Formel	Proc. SO_4H_2	Spec. Gew.	Gefrierpunkt
H_2SO_4	100,00	1,842	+ 10°	$H_2SO_4 + 15\,H_2O$	26,63	1,196	— 34°
$H_2SO_4 + H_2O$.	84,48	1,777	+ 3°	„ 16 „	25,39	1,187	— 26,5°
$H_2SO_4 + 2\,H_2O$	73,08	1,650	— 70°	„ 18 „	23,22	1,170	— 19°
„ 4 „	57,65	1,476	— 40°	„ 20 „	21,40	1,157	— 17°
„ 6 „	47,57	1,376	— 50°	„ 25 „	17,88	1,129	— 8,5°
„ 8 „	40,50	1,311	— 65°	„ 50 „	9,82	1,067	— 3,5°
„ 10 „	35,25	1,268	— 88°	„ 75 „	6,77	1,045	0
„ 11 „	33,11	1,249	— 75°	„ 100 „	5,16	1,032	+ 2,5°
„ 12 „	31,21	1,233	— 55°	„ 300 „	1,78	1,007	+ 4,5°
„ 13 „	29,52	1,219	— 45°	„ 1000 „	0,54	1,001	+ 0,5°
„ 14 „	28,00	1,207	— 40°				

Zu Bd. I, S. 157. Reactionen auf Stickstoffsäuren in Schwefelsäure. Wie ich [(mit Lwoff) in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 345] gezeigt habe, wird die Diphenylamin-Reaction am besten in folgender Weise ausgeführt. Das Reagens wird bereitet durch Auflösen von 0,5 g Diphenylamin in 100 ccm concentrirter, reiner Schwefelsäure mit Zusatz von 20 ccm Wasser, wobei die eintretende Erwärmung die Lösung befördert. Bei Anwendung von reinem, weißen Diphenylamin hält sich diese Lösung in gut verschlossenen Flaschen sehr lange Zeit, ohne braun zu werden. Man gießt in ein Rohrglas oder Kelchglas einige Cubikcentimeter der specifisch schwereren Flüssigkeit, also bei 66 grädiger Säure diese, bei schwächerer aber in der Regel zuerst das Reagens; darüber schichtet man die specifisch leichtere Flüssigkeit und wartet einige Minuten, um zu sehen, ob sich an der Berührungsschicht ein kornblumenblauer Ring bildet. Man gewahrt die geringsten Spuren davon, wenn man das Glas seitlich gegen einen weißen Hintergrund hält. Man kann den Ring bei 1 ccm einer Säure, die im Liter $^1/_{20}$ mg Stickstoff enthält, sehr deutlich erkennen. Das Reagens zeigt Nitrat und Nitrit mit gleicher Empfindlichkeit.

Im Gegensatz zu der früher allgemeinen Annahme, daß Brucin beide Säuren des Stickstoffs anzeige, fand ich, daß Brucin nicht auf salpetrige Säure, bezw. Nitrosylschwefelsäure, sondern nur auf Salpetersäure reagirt, es also gestattet, diese Säure auch neben salpetriger Säure nachzuweisen. Man muß jedoch einen großen Ueberschuß von concentrirter Schwefelsäure haben. Zweckmäßig bereitet man sich das Reagens durch Auflösen von 0,2 g Brucin in 100 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure und verwendet davon 1 ccm auf 50 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, welche mindestens zu $^3/_4$ aus concentrirter Schwefelsäure bestehen muß. Schon bei $^1/_{100}$ mg Salpetersäure-Stickstoff tritt eine Rosafärbung ein, die schnell in Orange und allmälig (beim Erhitzen sofort) durch Goldgelb in Schwefelgelb übergeht. Man kann dies auch, wie a. a. O. gezeigt ist, zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure (neben salpetriger Säure) auf colorimetrischem Wege benutzen. Selen hat keine Wirkung auf Brucin. Größere Mengen von Eisensalzen machen die Reaction weniger empfindlich.

Zu Bd. I, S. 165. **Quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen von salpetriger Säure auf colorimetrischem Wege.** Wie Lunge und Lwoff a. a. O., S. 348, gezeigt haben, eignet sich dazu das Reagens von Grieß in der von mir angegebenen Modification, die schon im Text S. 157 erwähnt ist. Man bereitet es, wie folgt: 0,1 g weißes α-Naphtylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm Wasser aufgelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer Essigsäure gesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser zugefügt und die Lösung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Ganz schwach rosenrothe Färbung derselben ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 ccm auf 50 ccm der zu prüfenden Lösung nicht mehr wahrnehmbar ist; wenn sich das Reagens später stärker färbt, so kann man dies durch Schütteln mit Zinkstaub und Filtriren beseitigen. 1 ccm des Reagens zeigt $^1/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser durch eine nach zehn Minuten eintretende Rosafärbung deutlich an. Starke Mineralsäuren erschweren oder verhindern die Färbung; man setzt in diesem Falle eine größere Menge reines Natriumacetat zu, welches die freie Mineralsäure abstumpft.

Zum quantitativen Gebrauche bereitet man sich eine Normallösung aus 0,0493 g reinem Natriumnitrit (= 10 mg N) in 100 ccm reinem Wasser, und setzt hiervon 10 ccm zu 90 ccm reiner Schwefelsäure, so daß diese Lösung nun im Cubikcentimeter $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff in vollkommen stabiler Form enthält. Man giebt nun in zwei parallele Colorimetercylinder je 1 ccm des Grieß-Lunge'schen Reagens, dazu 40 ccm Wasser, dann etwa 5 g festes Natriumacetat und setzt in dem einen der Cylinder 1 ccm der Normallösung, in dem anderen 1 ccm der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch und wartet fünf bis zehn Minuten, worauf man die Farbintensität vergleichen kann. Bei ungleicher Färbung verdünnt man die stärker gefärbte Lösung, bis man auf den gleichen Farbton bei Durchsicht durch gleich dicke Schichten kommt, und berechnet aus der Verdünnung den Gehalt an Nitritstickstoff.

Zu Bd. I, S. 196. **Kiesbrenner für Kupfersteinröstung.** Häge (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, S. 383) beschreibt das von ihm zu Britonferry bei Swansea angewendete Verfahren. Der dortige Kupferstein ließ sich durchaus nicht in Mansfelder Kilns abrösten, ebenso wenig in gewöhnlichen Kiesbrennern. Dies gelang erst durch Hervorbringung größerer Hitze, zunächst in Folge der Behandlung des Steines, dann durch Abänderungen der Construction der Oefen. Der Stein wurde künstlich porös gemacht, indem man ihn in Sandbetten abstach, die vorher ein wenig angefeuchtet und mit feinem Kohlenstaub überstreut waren. Er wurde dann mit Blake'schen Steinbrechern zerkleinert, bei denen eine der geriffelten Brechbacken durch eine glatte Backe ersetzt worden war, um flache, dichter liegende Stücke zu bekommen, die durch ein Sieb mit $^3/_8$ Zoll Maschenweite von feineren getrennt werden. Die Oefen haben die gewöhnliche, im I. Bande beschriebene Gestalt der englischen Kiesbrenner, nur etwas andere Dimensionen: Rostfläche 4′ 3″ × 4′ 4″; Fläche in der Höhe der oberen Arbeitsfläche 5′ × 4′ 9″; Höhe vom Rost bis zur oberen Arbeitsfläche 2′, bis zum Ansatz des Gewölbes 3′ 4″, bis zum

Scheitel 3′ 8″; Rauchcanal 6″ kleinste, 1′ 4″ größte Höhe; Außenhöhe der Brenner 7′ 10″. Das Anfeuern geschieht von oben, genau wie im I. Bande, S. 211 beschrieben; nach zwei bis drei Tagen ist das System in Arbeit. Man beschickt dann jeden Brenner alle 12 Stunden mit 300 bis 375 kg rohem Kupferstein. Nach drei Stunden ist alles glühend, nach sechs Stunden in heller Kirschrothgluth. Jetzt wird durch die untere Arbeitsthür mit einer $2^1/_2$″ starken, vorn zugespitzten Stahlstange das Innere des Brenners durchgerüttelt und etwa gesinterte Massen wieder zerbröckelt, ebenso auch durch die obere Arbeitsthür die Masse durchgearbeitet und geebnet. Nach weiteren zwei bis vier Stunden ist die Hitze am höchsten gestiegen, und meist die obere Thürplatte dunkelrothglühend. Dann fällt die Hitze; nach $11^1/_2$ Stunden, von Anfang an gerechnet, dreht und schüttelt man die Roststäbe, um den fertig gerösteten Stein zu entfernen, und nach 12 Stunden ist man für die neue Beschickung bereit. Auslesen und Zurückgeben von unvollständig geröstetem Stein ist unnöthig, da alles gleichmäßig gut geröstet ist. Der Zug muß gut geregelt werden; es soll ein kleiner Ueberdruck im Inneren der Brenner herrschen.

Man röstet auf diesem Wege Steine mit 20 bis 47 Proc. Kupfergehalt; die ärmeren Steine gehen etwas heißer, geben etwas reicheres Gas und mehr Schwefelsäure. Bei 20procentigem Stein kommt man auf 9 Proc., bei reicherem auf 11 Proc. Schwefel im gerösteten Stein, der sofort bereit für die Spurarbeit ist. Bei 40procentigem Stein bekommt man 47 bis 48 Proc. vom Gewichte des abgerösteten Steins an Kammersäure von 51° B., mit 0,8 bis 1 Proc. Verbrauch an Salpeter vom Gewichte der Kammersäure. Die Gase sind so heiß, daß der dahinter geschaltete Salpeterzersetzungsofen reines geschmolzenes Bisulfat liefert und im Gloverthurm völlige Denitrirung der Säure stattfindet, die zwischen 140 und 155° heiß abläuft.

Zu Bd. I, S. 242. MacDougall's mechanischer Schwefelkiesofen. Nach einem englischen Patente Nr. 21 504, 1891 soll an diesem Ofen die Centralwelle aus mehreren Längsstücken bestehen, zusammengesetzt in der Art, daß das viereckige Ende eines Stückes in eine viereckige, am entsprechenden Ende des nächsten Stückes angebrachte Büchse paßt und ein dazwischen eingeschobener viereckiger Keil die Verbindung fest macht; eine dicht anschließende Federklammer schützt die Kuppelung vor der Wirkung des Röstgases. Die den Ofen bildenden Ringe sind durch Stellschrauben und Stemmfugen verbunden; die Enden der Stellschrauben sind den sauren Dämpfen nicht ausgesetzt.

Zu Bd. I, S. 242. Mechanische Pyrit-Röstöfen. In meinem amerikanischen Reiseberichte (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 134) ist angeführt, daß man mit dem (dort allerdings viel angewendeten) Ofen von Spence nicht sehr zufrieden ist. Derjenige von Johnson soll besser sein. Der von mir damals beschriebene Röstofen von Frasch (ebend. S. 15) ähnelt ganz demjenigen von McDougall, unterscheidet sich von diesem zu seinem großen Vortheile durch innere Kühlung der Welle und Rührarme, und dürfte daher auch für Schwefelkiesröstung ausgezeichnet geeignet sein.

Zu Bd. I, S. 252. Röstung von Zinkblende. Jahne (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 305) beschreibt Verbesserungen des Rhenania-Röstofens. Man kann die Feuergase, wie schon im Text bemerkt, ohne Schaden unter der dritten Sohle ohne Zunge fortstreichen und durch den Seitencanal gleich über die erste Sohle streichen lassen. Eine große Verbesserung ist die Anbringung einer alle drei Muffeln senkrecht durchschneidenden Wand, welche den Ofen in zwei Theile scheidet, ohne Aenderung der Feuerung. Man könne dabei 30 Proc. mehr rösten, ohne Aenderung des Schwefelgehaltes, und erspare an Arbeitslohn. Am besten baut man zwei Oefen mit dem Rücken an einander. Auf den oberen Sohlen breitet man das Erz in doppelt so dicker Schicht, wie auf den unteren aus, und läßt zwischen je zwei Posten kleine Lücken, um Vermischung zu verhindern. Es dauert drei bis vier Tage, bis ein Einsatz von oben nach unten gelangt. Das auf das Ziehen einer fertigen Post folgende Durchkrücken und Nachschieben dauert vier Stunden. Am sorgfältigsten muß das Fertigmachen, d. h. das Austreiben des letzten Schwefels an der heißesten Stelle des Ofens betrieben werden; dies dauert im günstigsten Falle anderthalb Stunden, meist drei bis vier, aber selbst sieben bis acht Stunden.

Man probirt, ob eine Probe bei Zusatz von Salzsäure noch H_2S ausgiebt. Man kann mitunter die Entschwefelung auf 0,1 bis 0,2 Proc. treiben und soll jedenfalls nie 1 Proc. S darin lassen, außer bei kalkhaltigen Blenden, wo durch Gypsbildung 2 bis 3 Proc. S zurückbleiben kann. Normal zieht man in 24 Stunden vier Einsätze zu 450 bis 600 kg gerösteter Blende. 100 frische Blende geben durchschnittlich 85 Röste. Auf 100 kg geröstete Blende brauchte man Januar bis März 1891 im Durchschnitt 26,3 kg, April bis Juni 25,1 kg gute Steinkohle.

Hinter jedem Ofen befindet sich eine große Flugstaubkammer, die man alle paar Wochen reinigen muß. Der Flugstaub besteht meist aus Zinksulfat und Gyps. Am weitesten wird Bleioxyd fortgerissen, sogar durch die zehn Cylinder einer Hargreaves-Anlage, die in Stolberg mit dem Röstofen verbunden ist, so daß es sich in den Thonvorlagen der darauf folgenden Salzsäurecondensation vorfand. Bei quecksilberhaltigen Blenden findet man dieses Metall in dem Schlamme der mit Blendeöfen verbundenen Schwefelsäurekammern, und es kann daraus durch Destillation gewonnen werden.

Bémelmans (Deutsch. Pat. Nr. 76775) beschreibt einen Röstofen, in dem gleichzeitig Schwefelkies und Blende in getrennten Abtheilungen geröstet werden, wobei der aus den Kiesen, eventuell unter Zumischung von Kohle, erhaltene Schwefeldampf benutzt wird, um aus der (nicht mit Kohle zu mischenden) Blende Arsen, Antimon und Phosphor in Gestalt von flüchtigen Schwefelverbindungen auszuscheiden.

Verbindungsform des Schwefels in abgerösteter Blende. Jensch (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 50) zeigt durch Analysen, daß der Schwefel hierin größtentheils als Schwefeleisen enthalten ist, und beim Abrösten auf 2 Proc. Schwefel schon gar kein Schwefelzink mehr vorhanden ist, so daß es gar nicht nöthig sei, die Röstung auf 0,5 Proc. zu treiben, wie es oft verlangt wird.

Zu Bd. I, S. 256. Condensation von Säuren aus Röstgasen rc. (Deutsch. Pat. der A.-G. Egestorff's Salzwerke, Nr. 70396). Man bringt in dem Gasabzuge mehrere Kammern hinter einander an, deren geneigte Böden in Sammelbottiche auslaufen; in diesen wird dem Gasstrome durch Dampfzerstäuber die alkalische Absorptionsflüssigkeit entgegengeführt, nach dem Abfließen wieder aufgepumpt und von Neuem zerstäubt.

Bémelmans (Deutsch. Pat. Nr. 77335) will die SO_2 durch Reduction mit Kohle und Wasserstoff in H_2S umwandeln und dies nach dem Trocknen nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren mit ebenfalls trockenem SO_2 mischen und dann in H_2O und SO_2 umsetzen.

Zu Bd. I, S. 260. Bildung von Kupfervitriol aus Kupfer, Luft und schwefliger Säure (Hüttenrauch) nach Rößler. Friese (Chem. Ind. 1895, S. 137) hat bei einer längeren, ausgedehnten Versuchsreihe im Laboratorium einen ganz und gar negativen Erfolg mit diesem Verfahren gehabt. Eine Oxydation der SO_2 mit Luft zu SO_3 durch die katalytische Wirkung von Kupfersulfat konnte nicht nachgewiesen werden. SO_2 reducirt Kupfersulfatlösung in der Wärme unter intermediärer Bildung von schwefligsaurem Kupferoxyd bis zu metallischem Kupfer. Eine glatte und leichte Oxydation des schwefligsauren Salzes zu $CuSO_4$ findet nicht statt. Hiernach wäre das Verfahren unbrauchbar zur Darstellung von Kupfervitriol und noch viel mehr zur Fabrikation von Schwefelsäure. [Letzteres ist schon in Bd. I, S. 830 hervorgehoben, aber die Möglichkeit der Darstellung von Kupfervitriol auf diesem Wege ist doch im Großen nachgewiesen worden.]

Zu Bd. I, S. 267. Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd. Boake und Roberts (Engl. Pat. Nr. 19789, 1892) haben gefunden, daß flüssiges SO_2 das Zinn oder Weichloth nicht angreift, und daß man daher diese Körper bei der Construction von Versandtgefäßen anwenden kann.

Soy (Engl. Pat. Nr. 12276, 1893) läßt sich die Verpackung von flüssigem SO_2 in vor dem Gebläse zugeschmolzenen Glasgefäßen patentiren, die man in den zu desinficirenden Räumen mit dem Hammer zerschlagen soll.

Zu Bd. I, S. 272. Flugstaubcanäle für Hüttenrauch auf den Freiberger Werken. Nach Bauer (Jahrb. f. Berg- und Hüttenw. in Sachsen 1894, S. 39) sind zur Bewältigung des Hüttenrauches außer den neun Schwefelsäuresystemen mit 30 Bleikammern noch Flugstaubcanäle von 8037 m Länge und 3,8 qm Querschnitt vorhanden. In dem Flugstaub waren im Jahre 1893 etwa 1137 kg Silber, 1656 Tonnen Blei und 917 Tonnen Arsenik, im Werthe von 272000 Mk. enthalten. 80 Proc. des Flugstaubes werden gewonnen, 20 Proc. bisher noch verloren. Der jährliche Hüttenrauchschaden hat sich von 61000 auf 3600 Mk. vermindert. Zur Gewinnung der übrigen 20 Proc. Flugstaub werden Canäle nach System Monier-Freudenberg angelegt. Zur Abkühlung der Gase um 1° C. braucht man in geschlossenen Monier-Canälen 8,3 m, in frei liegenden 4,5 m Länge, in Bleiblechcanälen 3 m, in gemauerten 6 m.

Zu Bd. I, S. 319. Eiserne Gerüste für Bleikammern. In einer von mir besuchten Fabrik, wo sich solche sehr gut bewährt haben, bestehen die Seitengerüste aus Schienen von schwachen Winkeleisen, die senkrechten 2,9 m, die wagerechten 2,13 m von einander entfernt. Eiserne Nägel sind gar nicht vorhanden; die Bleilaschen sind einfach um die Schienen herumgebogen und halten auch so sehr gut. Die Decke ist in ganz ähnlicher Weise an Winkeleisen aufgehängt.

Zu Bd. I, S. 330. Kammersysteme. In meinem Berichte aus Amerika (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 133) ist eine dortige Fabrik erwähnt, deren System aus 12 gleich großen Kammern von nur 8,2 m Länge besteht, was angeblich sehr hohe Production und geringen Salpeterverbrauch bewirken soll. Eine andere Fabrik hat je drei Kammern in einem Systeme, 18, 15 und 12 m Länge, mit Einrichtung für Plattenthürme zwischen denselben.

Zu Bd. I, S. 351. Verringerung des Kammerraumes durch Plattenthürme nach Lunge und Rohrmann. In Zeitschr f. angew. Chem. 1895, S. 407 berichtet P. W. Hofmann über einen damit angestellten Versuch, der mißlang, weil sich in den (8 mm weiten) Löchern der Platten „Wasserhäute“ bildeten, welche den Zug störten. Lunge (ebend. S. 409) widerlegt diesen Einwurf vollständig, mit dem Hinweise darauf, daß schon 200 Plattenthürme meist mit noch viel engeren Löchern functioniren, von solchen mit 8 mm Löchern auch eine größere Anzahl in Schwefelsäurefabriken, und zwar mit vorzüglichem Erfolge, wie eine Anzahl von den Fabrikleitungen ausgefüllte Fragebogen beweisen, worüber a. a. O. Näheres mitgetheilt ist. Hiernach sind bei genügend weitem Querschnitte der Thürme Zughemmungen der von Hofmann erwähnten Art nie eingetreten.

Zu Bd. I, S. 356. Verringerung des Kammerraumes. Hacker und Gilchrist (Engl. Pat. Nr. 15 895, 1893) wollen nach demselben Princip wie bei dem „Plattenthurme“ verfahren, wobei sie sich direct auf meine Theorie berufen. Statt der aus Steinzeug nach geometrischen Principien hergestellten Lunge-Rohrmann'schen Platten zur Vertheilung der Gase der flüssigen Säure und des Säurenebels wenden sie eine Anzahl von horizontalen, gegen einander versetzte Bleiröhren an, welche von einer Seitenwand des Thurmes zur anderen durchlaufen. Die Thürme werden von oben mit Wasser oder Schwefelsäure berieselt. Durch die Röhren wird kalte Luft durchgesogen oder geblasen. Ausführlichere Mittheilungen über dieses System finden sich in einem Vortrage in dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 1142, bei dessen Discussion die Vortheile dieser Einrichtung [einer sehr unvollkommenen Nachahmung des Plattenthurmes!] in Zweifel gezogen wurden.

Walter und Böing (Deutsch. Pat. Nr. 71 908) wollen den Zweck der Verringerung des Kammerraumes durch Hohlwände aus säurefestem Material erreichen, welche quer durch die ganze Breite der Kammern errichtet werden. Man baut Doppelmauern in der Art, daß der Hauptstrom der Gase durch große Oeffnungen unten eintritt, in dem Raume zwischen den Mauern aufsteigt und

oben wieder austritt; gleichzeitig können die Gase auch noch durch zahlreiche kleine Oeffnungen in den Mauern in den Zwischenraum eindringen, und ebenso an der anderen Seite herausdringen, wodurch bessere Mischung eintreten soll. Eingebundene Strebepfeiler und Verbindungsplatten sorgen für Stabilität, ohne den Zug zu behindern', was überhaupt nicht eintreten kann, da der Querschnitt der Oeffnungen und Fugen viel größer als bei den gewöhnlichen Verbindungsrohren ist. [Dieses System will den Zweck der Plattenthürme in einfacherer Art und ohne Zugstörungen erreichen. Es fragt sich aber sehr, ob bei den vielen ihnen gebotenen Wegen die Gase gerade so gehen werden, wie man es wünscht. Auch ist die Stabilität solcher unzugänglicher innerer Mauern selbst bei dem besten Material sehr zweifelhaft und ein Einsturz müßte höchst bedenkliche Folgen haben.]

Brulfer (Franz. Pat. Nr. 220402) wendet ebenfalls in den Kammern Scheidewände aus Hohlziegeln an, daneben noch Vertheiler aus Bleiröhren mit Luftkühlung, welche nach jeder Scheidewand angebracht sind. Nachdem die Gase die Abkühlungsvertheiler passirt haben, gehen sie wieder in einen Vertheiler aus Hohlziegeln.

Pratt (Engl. Pat. Nr. 4856, 1895) bringt vor der Kammer einen Windflügel oder Injector, hinter derselben einen mit schwacher Säure berieselten Thurm an; die aus diesem oben austretenden Gase werden durch den Windflügel immer wieder in die Kammer zurückgetrieben. Auch kann man in der Kammer noch Anprallwände anbringen.

Benker (Franz. Pat. Nr. 238872) stellt zwischen die Kammern Thürme aus Blei von etwa 1,50 m Durchmesser und 6 bis 8 m hoch, gefüllt mit Thonröhren von 10 cm Dicke und 8 bis 10 cm Höhe. Sie werden mit Nitrose vom Gay-Lussac berieselt und empfangen unten einen Dampfstrahl. Die Stärke der ausfließenden Säure wird auf 52 bis 55° B. regulirt; sie soll immer noch ein wenig Salpetergehalt zeigen, um zu weitgehende Reduction zu vermeiden. Man stellt einen solchen Thurm hinter die erste Kammer, die groß genug sein muß, um sämmtlichen vom Gloverthurm kommenden Wasserdampf zu verbrauchen; ein anderer kommt zwischen die zweite und dritte Kammer.

Man vergleiche auch S. 689 die Versuche zu vollständiger Ersetzung der Bleikammern durch nach ähnlichen Principien gebaute Apparate.

Zu Bd. I, S. 366. Salpeteröfen. Rice patentirt in England (Nr. 16757, 1892) die seit vielen Jahren an verschiedenen Orten als selbstverständlich bestehende Einrichtung, den Salpeterofen in der Art zwischen die Kiesöfen und den Gloverthurm einzuschalten, daß man vermittelst Ventilen das Röstgas nach Belieben in den Salpeterofen oder auch direct in die Bleikammer führen kann.

Zu Bd. I, S. 384. Wasserstaub für Bleikammern. Alle Platindüsen erweitern sich allmälig unter dem Einflusse des Wasserstrahles, und haben sich daher nach zuverlässigen Berichten aus Fabriken Glasspitzen am Ende des Platinröhrchens als sicherer bewährt. Die Verbindung zwischen dem Glas und Platin dürfte Schwierigkeiten machen; vielleicht kommt man am besten durch Ausfütterung eines Platinrohres mit einem dünnen Glasrohre fort.

Zu Bd. I, S. 388. Künstliche Zugbeförderung im Kammersystem. Der Zug in den Kammern wird in verschiedenen Fabriken auf künstlichem Wege hervorgebracht. Injectoren habe ich neuerdings für diesen Zweck nirgends gefunden, und kann ich dies angesichts der für diesen speciellen Fall dabei bestehenden, im Text erwähnten, Mißstände auch nur billigen. Die künstliche Zugbeförderung geschieht (in der wohl zuerst in Freiberg eingeführten Art) durch Windflügel aus Hartblei oder verbleitem Holz mit eisernen Achsen, die ohne Stoffbüchsen in ziemlich gut anschließenden einfachen Bleibüchsen laufen. Man findet solche entweder zwischen dem Gloverthurm und der ersten Kammer, oder zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussac-Thurme, oder an beiden Orten zugleich. Der Betrieb derselben kostet äußerst wenig und ist namentlich bei Anwendung von Elektromotoren, also unter Vermeidung aller Wellenleitungen und Vorgelege, so bequem und Störungen so wenig ausgesetzt, daß ich es erhstlich empfehlen möchte, dieser Sache mehr Aufmerksamkeit zu schenken, nicht nur in solchen extremen Fällen wie in Freiberg, wo man die arsenhaltigen Gase durch 100 m lange Canäle von den Kiesbrennern zu den Kammern zu leiten hat, sondern sogar für den gewöhnlichen Betrieb, der dadurch von allen Zufälligkeiten, Schwankungen des Luftdrucks, ungenügendem Schornsteinzuge, Ausblasen bei der Beschickung u. s. w. befreit wird.

Falding will mittelst künstlichen Zuges (Drücken und Saugen), sogar nur mit Plattenthürmen, ohne alle Kammern auskommen.

Zu Bd. I, S. 439. Tiefe der Säureschicht in den Bleikammern. Im Text ist die unter den Praktikern allgemein verbreitete Ansicht angeführt, wonach es für die Regelmäßigkeit des Kammerbetriebs von Wichtigkeit ist, daß stets eine ziemlich tiefe Säureschicht (ca. 22 cm und darüber) am Boden der Kammer bleibe, und ist als vermuthlicher Grund dafür angegeben, daß diese Schicht als Regulator für die Schwankungen in der Stärke und dem (damit ja auch direct in Zusammenhang stehenden) Salpetergehalt der Säure diene. Diese Ansicht wird vollkommen bestätigt durch Beobachtungen, welche einer der englischen Regierungsinspectoren, Carpenter, im 30. Alkali-Report, p. 65 mittheilt. In einer Fabrik, wo man der Kammer den Salpeter größtentheils in Form von Nitrirabfallsäure von der Nitrotoluolfabrikation zuführt, bildet sich auf der Kammersäure ein Häutchen von Nitrotoluol, und diese Abschließung gegenüber der Kammeratmosphäre bewirkt genau dieselbe Unregelmäßigkeit im Kammerbetriebe, wie eine zu geringe Säureschicht. Die letztere wird jedenfalls wesentlich als Regulator für den „Salpeter“ dienen.

Zu Bd. I, S. 470. Füllung der Gay-Lussac-Thürme. Hallwell (Chem.-Ztg. 1893, 263) bemerkte, daß in einem ihm bekannten Falle bei Ersetzung des Koks durch Steinfüllung eine nicht unbedeutende Ersparniß an Salpetersäure entstand.

Zu Bd. I, S. 470. Ausräumen des Gay-Lussac-Thurmes. Da dies bei Koksthürmen nicht selten vorgenommen werden muß und hierbei schon Unglücksfälle durch die darin zurückbleibenden Gase vorgekommen sind, so

sind in Deutschland dafür amtliche Vorschriften veröffentlicht worden (Chem. Ind. 1893, S. 461), deren Hauptpunkte folgende sind. Vor dem Beginn der Arbeit ist die Verbindung mit den Kammern ꝛc. vollständig zu unterbrechen, und bei offen bleibender Verbindung mit dem Schornstein der Thurm mit Schwefelsäure, dann mit Wasser oder Dampf auszuwaschen, bis der Ablauf höchstens 3° B. zeigt. Während des Ausräumens muß stets Zug in dem Schornstein vorhanden sein; beim Ausleeren von unten ist der Thurm von der Decke, beim Einsteigen von oben ist er von unten abzusaugen. Geht dies nicht an, so ist die Decke zu entfernen und unten ein großes Loch zu schlagen. Thürme mit Koksfüllung sind seitlich von außen zu entleeren, bei hohen Thürmen etagenweise. Das Füllmaterial ist sofort zu entfernen. Die Arbeiter sind mit Mundschwämmen, Respirationsapparaten, Gummihandschuhen ꝛc. zu versehen. Vor Ausbringen des am Boden angesammelten Schlammes ist dieser mit Wasser von außen durchzurühren, was man beim Auftreten von nitrosen Gasen wiederholen muß. Lungen- oder herzleidende Arbeiter dürfen bei den Räumungsarbeiten nicht beschäftigt werden.

Der englische amtliche Alkali-Report, Nr. 31, p. 90 berichtet von einem beim Wiederfüllen eines gut ausgewaschenen und entleerten Gay-Lussac-Thurmes vorgekommenen tödtlichen Unfalle, augenscheinlich verursacht durch die in dem alten Ziegelfutter zurückgebliebenen Salpetergase, und empfiehlt in allen Fällen, die Ventilation während des Aus- und Einräumens von oben nach unten vorzunehmen.

Zu Bd. I, S. 490. Automatisches Luftventil für Säure-Druckkessel. In Chem. Tr. Journ. **17**, 82 und Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 749 findet sich die Abbildung eines mittelst eines Holzschwimmers bewegten Ventils, welches beim Niedergange der Säure in dem Druckkessel die comprimirte Luft selbstthätig abschließt, sobald die Säure fast vollständig ausgepumpt ist.

Zu Bd. I, S. 503. Temperatur im Gay-Lussac-Thurm. Die im Text bestimmt aufgestellte Behauptung, daß Crowder's Versuche (wonach eine höhere Temperatur der Absorption gar nichts schade) nur für die von ihm angewendeten, ganz schwachen Nitrosen gültig seien, ist durch Versuche, welche auf Hasenclever's Veranlassung von Pfeiffer angestellt wurden (Chem. Ind. 1893, S. 337), vollkommen bestätigt worden. Die hohe Temperatur verhindert nicht allein die Absorption von N_2O_3, sondern zerstört sogar die stärkere Nitrose.

Zu Bd. I, S. 531. Ausfüllung des Gloverthurms. Knab (Deutsch. Pat. Nr. 67085) will den ungehinderten Durchgang des Gases bewirken und Verstopfungen vermeiden, indem er in der Mitte des Thurmes aus in einander setzbaren Cylindern eine Säule bildet. In jedem solchen Cylinder werden sechs kegelförmige Rohre sternförmig eingesteckt, welche mit dem anderen Ende in das Thurmfutter hineinreichen. Diese Sterne sind gegen einander versetzt, so daß die Rohre treppenförmig liegen, und je vier Sterne eine vollständige Ausfüllung des Querschnittes bilden, indem die Rohre des fünften Sternes wieder genau über denen des ersten liegen u. s. w. Die Säure muß also schlangenförmig um

die Rohre herumlaufen und auf die darunter liegenden Rohre aufspritzen. Die Rohre haben verschiedene Gefälle, um die Säure gut zu vertheilen. [Solche Rohre werden sehr bald springen und alles wird zusammenstürzen.]

Zu Bd. I, S. 567. Theorie des Bleikammerprocesses. Ostwald (Discussion bei dem Elektrochemiker-Congresse 1895) hält dafür, daß die salpetrige Säure nicht als Sauerstoffüberträger diene, also auch alle Zwischenproducte nur zufällige seien; sie wirke nur als „katalytische Substanz", d. h. zur Beschleunigung der auch ohnehin, aber zu langsam, vor sich gehenden Oxydation der schwefligen Säure durch Luftsauerstoff. [Dieser Ansicht steht denn doch der Umstand entgegen, daß das angeblich nur zufällig auftretende Zwischenproduct, d. h. die Nitrosylschwefelsäure, in der Bleikammer in ungeheurer Menge vorhanden ist und vorhanden sein muß, und daß bei einer auch nur geringen Verminderung desselben die Schwefelsäurebildung sofort eine scharfe Hemmung erfährt.]

Zu Bd. I, S. 567. Untersalpetersäure im Kammerprocesse. Benker (nach Kienlen, Mon. Sc. 1895, p. 321) will durch Injection von SO_2 in die letzte Kammer eines Schwefelsäuresystems dem Uebelstande steuern, daß bei der „Intensivproduction" (Bd. I, S. 341) leicht Dämpfe von N_2O_4 entstehen, die im Gay-Lussac-Thurme angeblich nicht genügend absorbirt werden sollen. Durch SO_2 soll das N_2O_3 zu N_2O_3 reducirt werden. — Dies kommt also genau auf das frühere Verfahren von Benker und Lasne heraus (Bd. I, S. 506), das sich von dem neuen nur dadurch unterscheidet, daß man damals die SO_2 unmittelbar vor dem Gay-Lussac-Thurm zuließ, während man dies jetzt schon in der letzten Kammer thun soll. Bei regelmäßigem Kammergange wird dies nach jenem Berichte selbst nur schädlich wirken, aber bei Ueberwiegen von N_2O_4 mag es nützlich sein.

Zu Bd. I, S. 574. Vertheilung des Arsens im Schwefelsäuresystem. Bei Verarbeitung von spanischen Kiesen fand Stahl (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 54) in der Säure der ersten Kammer 0,16 Proc. As_2O_3, in der zweiten Kammer 0,01 Proc., in der dritten Kammer 0,007 Proc., in der letzten nur eine Spur. Bei arsenarmen Kiesen aus Virginien oder New-England enthält die Säure der ersten Kammer 0,005 Proc. As_2O_3, die zweite nichts, der Durchschnitt 0,002 Proc., alles bezogen auf 66 grädige Säure.

Zu Bd. I, S. 577. Reinigung der Schwefelsäure von Arsen. Nach Mittheilung von K. F. Stahl geht dies sehr gut wie folgt. Man verdünnt die Säure auf 40 bis 42° B., erwärmt auf 80° und läßt eine Schwefelbariumlösung von 8° B. auf den Boden des Gefäßes fließen, wobei man so manipuliren soll, daß gar kein Schwefelwasserstoff entweicht. Man filtrirt dann das Schwefelarsen durch ein Sandfilter, mit einer Unterlage von Quarzbrocken, ab, und kann so auf 0,01 Proc. As kommen. Da aber die Säure beim Stehen im Filter wieder etwas Arsen aufnimmt, so behandelt man sie nochmals mit gasförmigem Schwefelwasserstoff und kommt nun auf 0,005 Proc. As herunter, was man weder mit Schwefelbarium, noch mit Schwefelwasserstoff für sich allein erreichen soll, sondern nur durch successive Behandlung mit beiden.

Zu Bd. I, S. 586. Reinigung der Schwefelsäure, Salzsäure ꝛc. von Arsen ꝛc. durch Schwefelwasserstoffgas. Whitehead und Gelsthorpe (Engl. Pat. Nr. 18940, 1894) wollen den H_2S zu diesem Zwecke durch verdünnte Salzsäure aus Sodarückstand darstellen. Das hierbei entstehende Gemisch von H_2S, SO_2 [neben H_2S!] und atmosphärischer Luft soll angeblich besser als reiner H_2S wirken. [Dieses Verfahren ist natürlich nicht patentirbar, da die Anwendung von so erzeugtem Schwefelwasserstoff u. A. schon in meinem Handbuche an der oben erwähnten Stelle erwähnt ist; die englische Ausgabe des betr. Bandes war sogar schon 1891 erschienen! Auch daß der Sodarückstand zu diesem Zwecke „theilweise oxydirt“ angewendet werden soll, begründet keinen Patentanspruch, da er dies in der Praxis eben immer gewesen ist und sein muß. Aus dem Patente könnte also höchstens der von den Erfindern angewendete, in keiner Weise hervorragend günstig construirte Apparat übrig bleiben.]

Zu Bd. I, S. 588. Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffsäuren durch Ammoniumsulfat. Lunge und Abenius (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 609) zeigen, daß salpetrige Säure, d. h. Nitrosylschwefelsäure, durch die dem Verhältniß 1 NH_3 zu 1 Säurestickstoff entsprechende Menge Ammoniak beim Kochen schon in fünf Minuten vollständig zerstört wird, selbst in 60grädiger Schwefelsäure. Dagegen ist Salpetersäure weitaus beständiger und verlangt bei concentrirtester Schwefelsäure halbstündiges Kochen mit einem Aequivalent von Ammoniumsulfat, bei 60grädiger Säure aber vielstündiges Kochen mit großem Ammoniaküberschuß. Mithin sollte die Verunreinigung der Schwefelsäure mit Salpetersäure in der Fabrikation unbedingt verhütet werden, wenn die Schwefelsäure in Platingefäßen concentrirt werden soll, in die trotz aller Vorsicht etwas HNO_3 gelangen würde, während man die salpetrige Säure in jedem Stadium schnell und leicht durch Ammoniak entfernen kann.

Zu Bd. I, S. 592. Concentration der Schwefelsäure in Bleigefäßen. Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 73689) will diese weiter als gewöhnlich treiben, indem er den Angriff der Säure auf das Blei des Gefäßes durch Sättigung der Säure mit Bleisulfat hindert, von dem ein Ueberschuß hineingegeben und durch mechanische Mittel umgerührt erhalten wird. Der größte Theil des aufgelösten Bleisulfats scheidet sich bei der Abkühlung ab und kann immer wieder von Neuem benutzt werden.

Zu Bd. I, S. 593. Concentration der Schwefelsäure in Bleipfannen mit Dampfheizung. Die dafür in Freiberg getroffenen Einrichtungen werden von Junge (Jahrb. Berg- u. Hüttenw. Sachs. 1892, theilweise in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 51) ausführlich beschrieben. Aus verschiedenen Gründen muß man dort sämmtliche erzeugte Schwefelsäure, 17000 Tonnen im Jahre, von 50° auf 60° B. in besonderen Abdampfapparaten concentriren, und hat daher große Erfahrungen damit gewonnen.

Ein Theil der Concentration findet durch Wasserdampf mittelst Schlangenröhren statt. Die dazu dienenden Apparate weichen von den Bd. I, S. 608 beschriebenen ziemlich ab (im Original sehr genau beschrieben). Es sind mit

5 mm Blech ausgebleiete Holzkästen mit flachem Boden, auf welchem eine Dampfschlange aus Weichblei, 28 mm im Lichten weit und 7 mm stark, mittelst losen Rohrstücken aufruht. Sechs Abtheilungen von 294 × 124 × 35 cm, mit Schlangen von je 56 m Länge stehen durch Ueberfälle in Verbindung; die Säure durchströmt alle diese hinter einander. Der Dampfdruck soll $2^1/_2$ Atmosphären nicht überschreiten. Die Temperatur steigt schon in der ersten Abtheilung nahezu auf diejenige des Wasserdampfes, nämlich auf 125°, dann wenig mehr, in der sechsten Pfanne nur auf 128°; die Stärke der Säure (beim Einlauf 51,4° B.) steigt in den sechs Pfannen auf: 53,9—56,1—57,4—58,6—59,4—60,2° B. Mithin genügt schon obige relativ niedrige Temperatur zur Concentration der Schwefelsäure, weit unter deren Siedepunkt; aber dafür leistet auch diese Art der Concentration quantitativ viel weniger als diejenige mit directem Feuer, und erfordert demnach viel mehr Baukosten. Die Unterhaltungskosten sind, so lange die Apparate neu sind, gering, werden aber später sehr bedeutend; trotzdem die Bleistärke der Dampfschlangen einem Drucke von 60 Atmosphären (in der Kälte) widerstehen sollte, werden die Röhren doch später aufgetrieben und gesprengt. Dies stammt theils von dem Angriffe durch den Wasserdampf von innen und die Säure von außen, theils von allmäliger Abnahme der Zugfestigkeit durch den Gebrauch in der Hitze. Hartblei, d. h. Blei mit $1^1/_2$ Proc. Antimon, ist absolut nicht zu verwenden, da es von der heißen Schwefelsäure schnell zerstört wird [vergl. hierüber die von mir mit E. Schmid angestellten Untersuchungen, Bd. I, S. 817], am meisten an den Stellen, wo es mit Weichblei in Berührung kommt und dadurch ein galvanischer Strom entsteht; dies gilt jedoch nur von höheren Temperaturen, wie im vorliegenden Falle, nicht von kalt betriebenen Apparaten. Die Dampfpfannen verlieren allmälig ganz bedeutend an Wirksamkeit durch Ablagerung von Bleischlamm ꝛc. zwischen den Dampfröhren, so daß sie immer weniger und schwächere Säure liefern. Sie sind also nur da am Platze, wo es unbedingt darauf ankommt, eine Beschädigung der umgebenden Pflanzenwelt zu vermeiden, die bei ihnen allerdings ausgeschlossen ist, ebenso wie Säureverlust. Sie sind aber weit kostspieliger in der Anlage und im Betriebe als direct gefeuerte Pfannen.

Die in Freiberg vorhandenen Unterfeuerpfannen sind 2 m lang, 1 m breit, 25 cm tief, ruhen auf 2 cm starken Gußeisenplatten und stehen terrassenförmig über einander, wobei die Feuerung sich unter der tiefsten (starken) Pfanne befindet und die Säure zuerst in die oberste einläuft. Sie liefern stets ein vollgrädiges Product, und mit viel weniger Kohlenverbrauch als die Dampfpfannen, nämlich nur 16 Pfg. pro Metercentner gegenüber 25 Pfg. Ein Uebelstand ist aber die rasche Abnutzung der ersten, der größten Hitze ausgesetzten Pfanne [die in Bd. I, S. 600 als die richtige hingestellte Anordnung, wobei das Feuer zuerst unter die schwächste Pfanne geht, eben zur Vermeidung der Abnutzung, wird von Junge merkwürdigerweise gar nicht erwähnt]. Zuweilen tritt eine plötzliche Zersetzung des Pfannenbodens ein, aus noch nicht aufgeklärten Ursachen [diese Aufklärung ist schon gleichzeitig mit Junge's Veröffentlichung in der von mir mit Schmid gemachten, oben ausgeführten Arbeit ziemlich genügend gegeben]. Bei normalem Betriebe läuft die 60grädige Säure schon mit 200° C. ab [dies ist freilich

viel höher als sonst beobachtet, vergl. Bd. I, S. 600, und mag die schnellere Abnutzung erklären].

Sehr gut bewährte sich eine Anlage, bei der die Feuerung sich unter einer, durch eine Mauerzunge noch geschützten Platinschale mit wassergekühlter Haube befindet, die dabei sehr wenig leidet; dann erst geht das Feuer unter die Bleipfannen, welche nunmehr nicht über 160° C. kommen und die Säure mit 58° B. an die Platinschale abgeben. Das plötzliche Durchgehen der ersten Pfanne kommt jetzt nicht mehr vor[1]); vielmehr zeigt sich nach 15 bis 20 Wochen eine kleine Undichtheit, welche leicht zu erkennen ist und es gestattet, die Säure abzuziehen, ehe Unheil geschieht. Man muß jetzt die erste Pfanne drei- bis viermal im Jahre, die zweite alle zwei bis drei Jahre, die übrigen alle fünf Jahre erneuern, was jedesmal zwölf Stunden dauert und wenig kostet. Dieses System ist sehr zu empfehlen; die Anlagekosten, einschließlich der Platinschale, sind ungefähr dieselben wie diejenigen der Dampfconcentration, einschließlich des Dampfkessels, der erforderliche Raum viel kleiner, die Betriebssicherheit ebenso groß; der Aufwand an Brennmaterial ist viel geringer und das Product, im Gegensatz zu der Dampfconcentration, stets gleichmäßig und hochgradig.

Zu Bd. I, S. 600. **Bleipfannen mit Unterfeuerung.** Nach McDougall, Engl. Pat. Nr. 21778, 1894, soll man die zur Unterstützung des Bodens dienenden Gußeisenplatten durchlöchert anwenden, am besten in Form eines Rostes mit Längs- und Querfurchen, welche rautenförmige Löcher lassen. Hierdurch wird, nach dem amtlichen Alkali-Report, Nr. 31, p. 54, in der That die locale Ueberhitzung des Pfannenbodens, wie sie bei massiven Eisenunterlagen leicht eintritt, vermieden, und die Pfannen zeigen auch nach längerem Gebrauche keine Auftreibungen.

Carulla (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 15) bringt zwischen der gußeisernen, wie gewöhnlich 25 mm dicken Platte und dem Blei eine Kupferplatte von $^{9}/_{32}$ Zoll (= circa 7 mm) Dicke an, welche durch ihre gute Wärmeleitung die locale Ueberhitzung des Bleibodens sehr wirksam verhüten und dabei der Uebertragung der Hitze so gut wie gar nicht schaden soll.

Zu Bd. I, S. 620 u. 626. **Kosten der Schwefelsäureconcentration in Glasretorten.** Nach der sehr interessanten, vergleichenden Uebersicht von Tate im Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 208, auf die unten wieder verwiesen werden wird, betragen die Kosten einer Batterie von Glasretorten des alten Systems für Erzeugung von 10 Tonnen in 24 Stunden 16000 bis 20000 Mk., einschließlich des Condensationsapparates. Der Aufwand an Kohlen zur Concentration von 1,76 bis 1,838 specif. Gew. schwankt sehr, kann aber im Mittel auf 656 bis 700 kg pro Tonne Säure beziffert werden, der Arbeitslohn auf 4,50 Mk. pro Tonne. Der Bruch &c. ist äußerst schwankend.

Für das System von Gridley-Chance betragen die Anlagekosten von zwei Batterien zu vier Retorten für Erzeugung von 23 bis 25 Tonnen pro

[1]) Dies stimmt sehr gut zu den Versuchen von Schmid und mir, da jetzt die kritische Temperatur nicht mehr erreicht wird.

Woche 4000 Mk., und 2000 Mk. für das Gebäude. Man kann leicht Säure von 95 Proc. erhalten; für 97 Proc. braucht man mehr Zeit. Der Arbeitslohn beträgt nur 2 bis 3 Mk. pro Tonne der fertigen Säure; an Kohlen braucht man nur $^2/_3$ der für den alten Apparat gebrauchten Menge, etwa 500 bis 600 kg pro Tonne (dies stimmt nicht mit Obigem; weiter unten ist dann auch nur von 250 kg die Rede). Der Bruch beträgt nur etwa eine Retorte auf 180 bis 200 Tonnen Säure, oder (zu 25 Mk. pro Retorte) etwa 1 Mk. pro Tonne. (In der Discussion wurde erwähnt, daß der Bruch zeitweilig viel höher steigen könne.) Hoch concentrirte Säure ist leichter in Glas als in Platin zu machen. Durch aufgelöste oder suspendirte Substanzen verunreinigte Säure ist mit diesem nicht gut zu verarbeiten, da sie viel Bruch verursacht.

Zu Bd. I, S. 627. Glasretorten, zusammengesetzt aus einer unteren, aus Glas bestehenden Hälfte und einer oberen, aus beliebigem passenden Material bestehenden Kappe, beschreibt Schofield (Engl. Pat. Nr. 19780, 1891).

Zu Bd. I, S. 627. Concentration in Glas- und Porcellangefäßen. Eine dem Négrier-System (Bd. I, S. 627) im Princip sehr ähnliche Batterie aus Glasbechern, neuerdings aber theilweise ebenfalls durch Porcellanbecher ersetzt, wird in verschiedenen Patenten von Webb und ganz ähnlich von Levinstein beschrieben.

Webb's Patente sind die englischen Nr. 2343, 17407 und 18891 von 1891, und das Deutsche Nr. 61752. Wie die Fig. 227 und 228 (a. S. 675 u. 676) zeigen, besteht sein Apparat aus einer stufenweise angeordneten Batterie von 14 oder 16 Glas- (oder Porcellan-) Bechern, etwa 28 cm weit und 55 cm hoch, mit Ueberlaufschnauzen, die in bewegliche, schief stehende, etwas conische Glasröhren in den nächst unteren Becher münden, so daß die Säure von jedem höheren immer auf den Boden des nächst unteren Bechers, und aus dem letzten durch einen Kühler in die Versandgefäße fließt. Alle zusammen sind in einer gemeinschaftlichen Heizkammer eingeschlossen; die Dämpfe werden oberhalb derselben fortgeführt. Jeder Becher und jedes Rohr kann von oben her fast ohne Betriebsstörung ausgewechselt werden. Eiserne Platten stützen den Boden, und ebensolche, mit entsprechenden Ausschnitten, umfassen den oberen Rand; die letzteren, mit ihren senkrechten Fortsetzungen nach unten, schließen den Heizraum von dem darüber befindlichen Dampfraume ab. Die Feuergase umgeben die unteren Theile der Becher und dienen zuletzt zur Vorwärmung der frischen Säure. Großes Gewicht wird darauf gelegt, daß die Säure immer auf den Boden des nächst unteren Gefäßes fließt, dort die schon concentrirte Säure nach oben drängt und sich mit ihr gründlich mischt.

Die Kosten eines Apparates von 14 Gläsern betragen (abgesehen von der Patentgebühr) 1200 bis 2000 Mk. Gewöhnlich arbeiten zwei derselben zusammen. 14 Gläser produciren stündlich einen Ballon (sage 90 kg) Säure von 1,838 aus Säure von 1,74 specif. Gew., mit einem Verbrauche von weniger als 25 kg Koks. Ein Mann kann vier Batterien zu 14 Gläsern bedienen, in welchem Falle der Arbeitslohn nur 2 d. pro Ballon (etwa 2 Mk. pro Tonne) beträgt. Eine Batterie macht 5 bis 6 Tonnen starke Säure pro

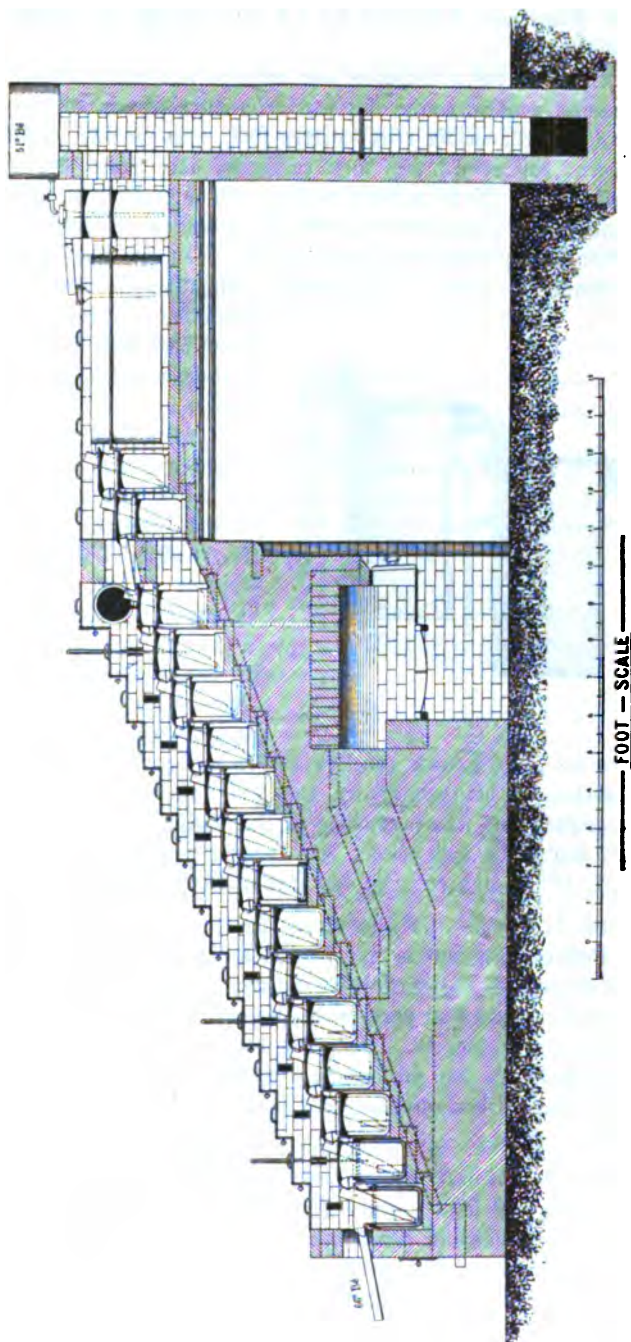
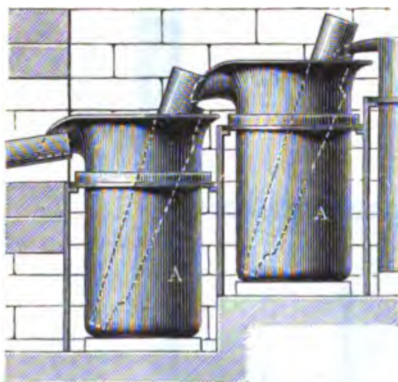


Fig. 227.

Woche aus Säure von 1,60 oder 11 bis 12 Tonnen aus Säure von 1,74 specif. Gew.

Der Bruch bei diesem Apparate war anfangs sehr stark, so lange nur Glasbecher verwendet wurden, wurde aber sehr vermindert, seitdem die drei niedrigsten Becher durch Porcellangefäße ersetzt worden sind; nach specieller Erfahrung muß ich hinzufügen, daß es sich weit mehr empfiehlt, alle Becher aus Porcellan zu machen, wie sie von Webb geliefert werden. Man regulirt die Speisung mit Säure mittelst eines Thermometers, das sich in dem viert-untersten Becher befindet. Man braucht keine Bleipfanne zur Vor-Concentration, und kann sehr gut mit schmutziger Säure, auch gemischten Abfallsäuren von der Dynamitfabrikation ꝛc. arbeiten. Die durch Bruch oder sonst ausfließende Säure ist leicht aufzufangen und wieder zu benutzen.

Fig. 228.



Levinstein's Patente sind: die englischen Patente Nr. 19213, 1892; Nr. 2476 und 2835, 1893; Nr. 22844, 1894; die deutschen Patente Nr. 76402, 77331, 80623. Der Apparat ist in allen wesentlichen Principien gleich demjenigen von Webb, enthält aber Abänderungen in den Ueberlaufröhren ꝛc. Die Becher haben hier runde Böden und sitzen in entsprechenden Metallschalen. Nach einem der letzten Patente von Levinstein werden die verdünnten Dämpfe aus dem oberen und die concentrirten aus dem unteren Theile der Batterie besonders abgeführt, was sehr zweckmäßig zu sein scheint.

Ganz ähnlich ist auch wieder der Apparat von Bradbury (Engl. Pat. Nr. 22327, 1893) und derjenige von Scott (Engl. Pat. Nr. 17215, 1894).

Zu Bd. I, S. 657. Kühlhaube für Platinschalen. Das im Text erwähnte System, den Aufsatz auf Faure-Keßler'schen Apparaten aus einer Bleispirale herzustellen, deren Windungen mit einander verlöthet sind und die vom Kühlwasser durchströmt wird, ist der Chemischen Fabrik Rhenania als Nr. 64572 patentirt worden. Nach mir darüber von unabhängiger Seite gemachten Mittheilungen hat sich dasselbe sehr gut bewährt, und dürfte wohl das beste System für den vorliegenden Zweck sein.

Zu Bd. I, S. 660. Platinretorten von besonderer Form. Siebert (Deutsch. Pat. Nr. 67863 und 71586; vergl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 346) baut schief liegende Platinkessel mit stufenförmigem Boden, auf dem Säure cascadenähnlich herabläuft. [Der Kohlenverbrauch und die Concentration würden hierbei sehr günstig verlaufen, aber die Abnutzung ist zu stark, da bei dieser Form ein Trockenwerden einzelner Stellen des Bodens unvermeidlich ist.]

Hanneteller (Engl. Pat. Nr. 22704, 1891) beschreibt vier stufenförmig übereinander aufgestellte Cylinder, abwechselnd nach verschiedenen Seiten geneigt, welche die Säure von oben nach unten zu durchströmen hat.

Krell (Deutsch. Pat. Nr. 83540) verwendet ein mit Platin gefüttertes Gußeisenrohr, das in einem Bade aus geschmolzenem Blei erhitzt wird, in welches es vollständig eingetaucht ist. In Folge der gleichförmigen Erhitzung soll die Spaltung in H_2O und SO_3 größtentheils vermieden werden.

Regulator für Säurespeisung. Howard in Boston hat einen automatischen Regulator construirt, der vermittelst eines Schwimmers das specifische Gewicht der Säure im Platinkessel dazu benutzt, um den Zufluß von frischer Säure zu reguliren und dadurch concentrirtere Säure von immer gleichbleibender Stärke zu erzielen. Der Apparat ist im November 1893 in Amerika patentirt worden.

Zu Bd. I, S. 660. Verlust an Platin bei der Concentration. Davies (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 210) rechnet den Platinverlust im Durchschnitt des Jahres auf 3 Mk. pro Tonne fertiger Säure. Zuweilen geht er auf nur 0,34 g pro Tonne herunter, und soll in früheren Jahren überhaupt geringer als jetzt gewesen sein [?]. Bei Darstellung von 97 procentiger Säure sei er auf 20 g Platin pro Tonne gekommen. [So starke Säure sollte man nur in Glas, Eisen oder Retorten aus der Heraeus'schen Platin-Gold-Composition machen.]

Quecksilbergehalt in Blenden 2c., wie er zuweilen vorkommt (Bd. I, S. 271 und 822) kann in Platinblasen sehr schädlich werden, wenn dort metallisches Quecksilber zur Reduction kommen kann.

Zu Bd. I, S. 662. Platingold-Apparate von Heraeus. Das deutsche Patent für diese Erfindung ist Nr. 63591. Diese Apparate verbreiten sich immer mehr, und einige der größten und sorgfältigst geleiteten Fabriken sind ganz zu denselben übergegangen. Sie eignen sich jedoch nicht für unreine Säure (Gloversäure und dergl.), bei der Absätze und Krusten entstehen können, welche locale Ueberhitzung und dadurch Schmelzen des Goldes verursachen. Jedenfalls muß auch das ganze Innere des Kessels, nicht nur der Boden, mit dem Goldüberzuge versehen sein, weil an der Uebergangsstelle zwischen Gold und Platin durch die Schwefelsäure ein galvanischer Strom und dadurch Corrosion entsteht (vergl. Bd. I, S. 663). Bei reiner Säure kann man wohl diese Apparate für die besten existirenden halten.

Zu Bd. I, S. 666. Schwefelsäure-Concentration in Eisengefäßen. 1. Emaillirtes Eisen. Nach Tate (a. a. O., vgl. S. 672) ist 1883 von West eine continuirlich arbeitende Eisenretorte mit Email- oder Porcellanfutter construirt worden; über den Erfolg ist nichts bekannt. Neuerdings hat Dyson in Manchester eine Cascadenbatterie von 18 Eisenkesseln mit besonderem Email eingeführt, mit der man wöchentlich 21 Tonnen Säure herstellen könne. Kosten des Apparates angeblich 5000 Mk.; Koksverbrauch 300 kg pro Tonne. Nach Chem. Trade Journ. 17, 339 kann man in einem Apparate in 43 Tagen 100 Tonnen starke Säure aus Kammersäure von 1,5 specif. Gew. mit Aufwand von $23^1/_4$ Tonnen Gaskoks und ca. 400 Mk. Arbeitslohn machen. Dieser Apparat

ist in dem englischen Patent Nr. 17699, 1893 beschrieben. Die einzelnen Gefäße sind durch doppelt U-förmige Heber mit einander verbunden, welche die Säure aus dem Boden jedes Gefäßes in den Obertheil des nächst unteren befördern.

2. Schmiedeisen. Tate (a. a. O.) hat von einer alten Theerblase aus $^3/_8$zölligem Blech gehört, sechs Fuß weit und vier Fuß hoch, in der seit mehreren Jahren ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure vom specif. Gew. 1,75 auf 1,838 concentrirt werde, unter Wiedergewinnung der Salpetersäure. [Vielleicht hat die frühere Benutzung zur Theerdestillation einen schützenden, kohligen Ueberzug hervorgebracht.]

3. Gußeisen. Tate erwähnt Kessel von neun Fuß Durchmesser und sechs Fuß Tiefe, mit Gußeisendeckel, zwei Zoll stark, 11 bis 12 Pfd. wiegend, in denen Säure von 1,74 in 28 bis 30 Stunden auf 96 Proc. concentrirt werde; ein Kessel producirt 12 Tonnen Säure. Man läßt 12 Stunden absitzen und kühlen und kann also alle zwei Tage einen Kessel abtreiben. Kohlenverbrauch 100 kg pro Tonne, Arbeitslohn 1 Mk. pro Tonne, Abnutzung 3 bis 4 Mk. pro Tonne fertige Säure. Von Zeit zu Zeit muß man den Schlamm von Eisensalzen entfernen, was einen Verlust von 4 bis 5 Proc. der Säure ausmacht. Kosten eines Kessels 1200 Mk., des Deckels (der drei bis vier Kessel überdauert) 200 Mk., der Einmauerung 600 Mk.; ein Kessel producirt 500 bis 600 Tonnen Säure und ist im Bruch noch 200 bis 300 Mk. werth. Die Anlage erfordert wenig Raum und kein theures Gebäude. Man kann mit den unreinsten Säuren arbeiten, die bei allen anderen Verfahren kaum zu verarbeiten wären, und die höchsten Stärken erzielen [aber doch nur ziemlich unreine Säure!].

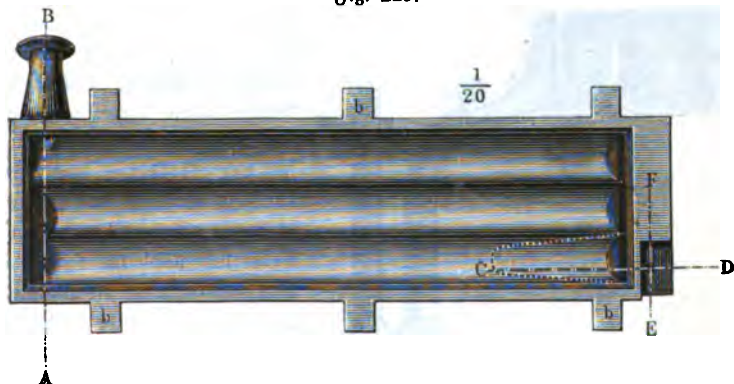
Folgende Mittheilungen über Concentration von Schwefelsäure finden sich in meinem Reiseberichte aus Amerika (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 135):

In einer Fabrik fand ich Concentration der Säure bis auf 93,5 Proc., also für gewöhnliche 66grädige Säure, in Platinpfannen, darüber hinaus aber, bis 98 Proc., in runden Eisenpfannen von etwa 0,9 m Durchmesser und 5 cm Dicke, mit Doppelrand für hydraulischen Verschluß, in den eine mit Wasser gekühlte Bleihaube eintaucht, also ganz nach dem Faure und Keßler'schen Princip. Der hydraulische Verschluß ist inwendig mit Blei ausgelegt, da er natürlich immer mit verdünnter, heißer Säure gefüllt ist. Eine solche Pfanne hält dort zwei Monate. Die Säure nimmt wohl nur wenig Eisen in Lösung auf, da sie zum Theil zur Nitroglycerinfabrikation benutzt wird.

Eine andere Fabrik besitzt ein System, bestehend aus einem Eisenkessel von $1{,}2 \times 0{,}9$ Grundfläche und zwei Platinpfannen, alle drei ebenfalls mit Bleihauben nach dem Faure und Keßler'schen Princip. Man bringt die Säure in den Platinpfannen auf $65^1/_2{}^0$, in dem Eisenkessel dann auf 66^0 (93,5 Proc. H_2SO_4). Da diese Säure nur zur Oelreinigung angewendet wird, so mag es auf etwas Eisengehalt, wie er bei Concentration in Eisengefäßen auf nur $93^1/_2$ Proc. Säure sicher vorhanden sein muß, nicht soviel wie in anderen Fällen ankommen. Gefeuert werden alle drei Pfannen mittelst durch einen Dampfstrahl eingeblasenen Erdöls, nämlich Preßöl von der Paraffingewinnung vom specif. Gew. 0,833. Die vollkommene Regelmäßigkeit dieser Art der Feuerung, bei der kein Oeffnen der Feuerthür, kein Abschlacken, überhaupt keine Schwankungen

der Wirkung vorkommen, und die Ersparniß an Arbeitslohn sind so große Vortheile, daß die etwas größeren Kosten des Erdöls gegenüber den Kohlen nicht in Betracht kommen. Das Feuer geht von den Eisen- und Platinpfannen noch als Oberfeuer hinter einander über zwei Bleipfannen von je 9 m Länge, die nicht nur mit innerer trockener Mauer, sondern auch noch mit einem Wassermantel zum Schutze gegen das Durchbrennen versehen sind. Die erste dieser Pfannen empfängt Kammersäure von 53° B., die zweite Bleipfanne liefert sie mit 61° B. in die erste Platinpfanne ab und die zweite Platinpfanne mit $65^1/_2$° B. in die Eisenpfanne (s. o.). Ein solches System liefert täglich 500 Ballons Säure oder etwa 40000 kg mit einem Verbrauch von 900 amerikanischen Gallonen (zu etwa 7 Pfd.) Oel, das 2 Cents pro Gallone kostet. Diese Menge Erdöl beträgt wenig über 3000 kg, also auf 100 kg Säure nur 7,5 kg Oel, die dort nur 18 Pfg. kosten, während bei guten Platinapparaten 15 bis 20 kg Kohlen im Werthe von ebensoviel Pfennig verbraucht werden. Die Eisenpfannen halten drei Monate.

Fig. 229.



Wieder an einem anderen Orte fand ich zwei Platinkessel mit Bleihaube, von denen der obere (also der schwache) das directe Feuer empfängt, combinirt mit zwei besonders gefeuerten Eisenretorten. Die letzteren sind ganz ähnlich construirt, wie Bd. I, S. 668 beschrieben, nämlich aus einem Untertheile von 2,4 × 0,6 m im Horizontalschnitt und 0,2 m Tiefe, durch Flanschen mit Rostkitt-Dichtung vereinigt, mit einem ähnlich gestalteten, aber nur 0,1 m tiefen, natürlich umgekehrt darauf liegenden Deckel; das Ganze liegt vollständig im Feuer, welches erst unter der Pfanne und dann in einem 0,3 m weiten Canale auch über den Deckel hingeht; das 0,15 m weite Ableitungsrohr geht vom Deckel durch den oberen Feuercanal hindurch. Die Säure kommt hier auf 98 Proc. und wird durch einen Eisenhahn abgelassen.

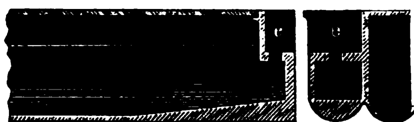
Aus einer vierten Fabrik, den California Powder Works zu Pinole, Cal., gab mir der Director, Herr Quinan, eine Zeichnung und genaue Beschreibung des Apparates, die ich mit seiner Erlaubniß hier wiedergebe. Fig. 229 zeigt die Eisenpfanne ohne Deckel, von oben gesehen; Fig. 230 (a. f. S.) einen Querschnitt nach *AB*, der das Dampfrohr und das Ablaßrohr mit Schlammkasten sehen läßt; Fig. 231 ein Stück des Längsschnittes nach *CD*, um den Säureeinlaß und die Verdickung

des Bodens darunter zu zeigen; Fig. 232 den darauf senkrechten Querschnitt durch den Einlaß. Die Pfanne ist der Länge nach in drei Abtheilungen getheilt durch Scheidewände, die abwechselnd nicht ganz bis an das Ende der Pfanne reichen und somit der Säure einen Zickzackweg anweisen. Diesen Canälen entsprechend ist der Pfannenboden zur Vergrößerung der Heizfläche rinnenförmig auswärts gewölbt. Der flache Deckel ruht in einem an der Oberkante der Pfanne angebrachten Falz (Fig. 230) und ist mit einem Gemenge von Wasserglas und Schwerspath verkittet; er wird in leicht ersichtlicher Weise durch sechs Gußstücke *aa* festgehalten, die auf entsprechenden Ansätzen *bb* der Pfanne festgekeilt sind; diese Ansätze dienen zugleich zur Auflagerung der Pfanne in dem Ofen. Das gußeiserne Dampfrohr *c* (10 cm Lichtweite) ist mit einem Stutzen des Deckels durch Flanschen und Schraubklemmen verbunden; die Dichtung geschieht durch einen Ring von Asbestpappe, bedeckt mit dem Wasserglasgemisch. Während der Arbeit wird der Pfannendeckel mit Asbestabfall dicht belegt, um ihn vor Abkühlung und dadurch vor dem Angriffe der Säure zu schützen. Der Säureeinlaß befindet sich nicht im Deckel, sondern in einem an die Pfanne angegossenen Napfe *e* (Fig. 231 und 232), unterhalb dessen der Pfannenboden verdickt ist, da diese Stelle stets stark angegriffen wird.

Fig. 230.



Fig. 231. Fig. 232.



Die Dimensionen der Pfannen sind wie folgt: Länge 1,68 m; Breite 0,46 m; Tiefe 0,254 m; Breite der Einzelcanäle 0,127 m; Eisenstärke 16 mm.

Der Säureauslaß befindet sich bei dem angegossenen Stutzen *f*, dem gegenüber ein Reinigungsloch mit durch Wasserglaskitt gedichtetem Deckel *d* im Pfannendeckel angebracht ist. An den Stutzen *f* ist ein Gußeisenrohr *g* angeklammert, das in den Schlammkasten *h* führt; aus diesem führt ein Gußeisenrohr *i* wieder aufwärts, das mit dem kurzen Platinrohr *k* mit Seitenstutzen verbunden ist, zur Abführung der Säure in den gewöhnlichen Platinkühler von Johnson und Matthey. Durch diese Einrichtung wird die Säure vollkommen wasserklar und schlammfrei erhalten.

Zu dieser Eisenpfanne gehören zwei Delplace'sche Platinkessel von 0,46 m Weite und 1,5 m Länge. Die Säure tritt aus den Bleipfannen mit 62° B. in

den ersten Platinkessel ein. Das Feuer geht von den Platinkesseln noch unter sieben Bleipfannen hin; außerdem befinden sich auch Bleipfannen auf den acht Schwefelbrennern. Zu einem Kammersysteme von 6000 cbm gehört das beschriebene System von einer Eisenpfanne und zwei Platinkesseln; außerdem ist ein Hülfssystem von einer Eisenpfanne und einem Deplace-Platinkessel vorhanden.

Als Feuerungsmaterial dient Rohpetroleum, sowohl für die Eisenpfanne wie für die Platinkessel; es wird durch überhitzten Dampf zerstäubt. Die Oelfeuerung erspart nicht nur Arbeitslohn, sondern gestattete auch sofort nach ihrer Einführung eine Vermehrung der Production eines solchen Systemes von 9000 kg auf 13600 kg Säure von 96 Proc.

Eine Eisenpfanne dauert vier bis acht Monate; sie werden selten abgenutzt, sondern springen vielmehr an den Stellen, wo sich dicke Krusten angesetzt haben, zuweilen auch ohne sichtbare Ursache, vermuthlich in Folge von Gußfehlern. [Neuerdings soll Hartguß sich sehr bewährt haben.] Kleine Löcher, die manchmal am Einlaß entstehen, lassen sich durch Wasserglasmischung verstopfen.

Das Dampfrohr *c* führt zu einem Platin- und Bleicondensator. Es mußte früher mit einem dicken Asbestbelag vor Abkühlung geschützt werden, um nicht sehr schnell zerfressen zu werden; aber später ist es gelungen, eine Gußeisenmischung zu finden, welche auch ohne Wärmeschutz fast unendlich lange hält [vermuthlich Hartguß].

Während der Arbeit entsteht am Boden ein hauptsächlich aus Ferrisulfat bestehender Absatz, der alle 14 Tage entfernt wird. Man entleert die Pfanne, nimmt den Deckel ab, verschließt den Abzug *f*, füllt sie mit Wasser und bringt dies zum Kochen, worauf man die Krusten, die zuweilen 13 mm dick werden, mit dem Meißel losstemmt. Solche Krusten verringern natürlich die Heizkraft bedeutend. In dem ersten Canale, in den die frische Säure eintritt, findet sich nicht viel Absatz; vielmehr wird das Eisen hier etwas angegriffen und das daraus entstehende, zugleich mit dem in Folge der Mitverwendung von Abfallsäure (s. u.) massenhaft aus den Kammern kommende Eisensulfat lagert sich in dem zweiten und dritten Canale als Krusten ab. Ein wenig wird immer als Schlamm während der Arbeit fortgeführt, bleibt aber in dem Kasten *h* zurück.

Die mit dem Eisenpfannensystem gemachte Säure enthält merkwürdigerweise weniger Eisen, als die früher in derselben Fabrik in Platin auf 96 Proc. concentrirte Säure. Dies liegt jedenfalls daran, daß man in dem Eisenapparat viel stärkere Säure als früher macht, nämlich 97 bis 98 Proc. Man kann übrigens darin ganz gut 95procentige Säure ohne allzu starken Angriff auf das Eisen machen, selbst 94procentige, doch hat man dies nicht lange genug durchgeführt, um ein sicheres Urtheil zu haben.

In Bezug auf Brennstoffverbrauch ist das Eisen nicht so vortheilhaft wie Platin, da die Hitze durch die dünnen Platinbleche viel besser hindurchgeht. Als man nur Platinapparate hatte, brauchte man zur Erzeugung von 96procentiger Säure, einschließlich des Kammerdampfes, 22 Proc. der Säure an Kohlen oder eine gleichwerthige Menge Erdöl; jetzt macht man mit dem Eisenplatinapparate

allerdings 97 procentige Säure, braucht aber 28 bis 30 Proc. der Säure an Kohlen oder die gleichwerthige Menge von Erdöl.

In derselben Fabrik wird auch eine große Menge Nitroglycerin-Abfallsäure behandelt, aus der nach dem Denitriren durch Dampf eine Schwefelsäure von 53° B. entsteht, die man früher in besonderen Bleipfannen mit Oberfeuer und dann in einem der beschriebenen Eisenplatinsysteme concentrirte. Da aber die bei der Nitroglycerinfabrikation angewendete Mischsäure in den eisenblechenen Glycerintrommeln hin- und hertransportirt wird, und demnach die Abfallsäure sehr stark eisenhaltig wird und sehr viele Krusten absetzt, so läßt man die denitrirte Säure jetzt in die Schwefelsäurekammern laufen, wo ein großer Theil des Schlammes schon zum Absetzen kommt. Dann erst kommt die Kammersäure in den beschriebenen Apparat. Eine solche Säure ließe sich unmöglich in Platinapparaten allein zu einer hohen Concentration bringen, eben wegen der Krusten. Nach der erklärten Behandlung aber ist sie vollkommen genügend rein zur Fabrikation von Nitroglycerin.

Krell (Franz. Pat. Nr. 241806) will bei der Condensation von Schwefelsäuredämpfen diese zuerst durch einen in einem erhitzten Bade liegenden Röhrenkühler und dann erst in den eigentlichen Kühler leiten; dadurch soll der letztere geschont und die Dissociation der Dämpfe vermieden werden.

Zu Bd. I, S. 675. Concentration der Schwefelsäure durch heiße Gase. Falding (Engl. Pat. Nr. 17602, 1893; Deutsch. Pat. Nr. 76691) umgiebt die Schwefelkiesöfen mit Hohlziegeln, durch die die durchstreichende Luft erwärmt und nach Belieben unter den Rosten des Ofens eingeführt wird. Die heißen Röstgase werden zur Concentration von Schwefelsäure benutzt, indem man sie zuerst in einen kleinen, aus besonders feuer- und säurebeständigem Material [Volvic-Lava] und einem von diesem etwas abstehenden Bleimantel erbauten Thurm führt, der zwischen den Kiesöfen und dem Gloverthurm steht, und der die vom Gloverthurm kommende Säure empfängt, um sie bis 66° B. zu concentriren. Aus diesem Zwischenthurm gehen dann die Röstgase in den Gloverthurm, und dann in die Kammern. [Nach diesem Verfahren kann man die 66grädige Säure sehr billig, aber nicht im Zustande großer Reinheit gewinnen.]

Zu Bd. I, S. 678. Keßler's Schwefelsäureconcentrationsapparat wird von Gerber (Mon. scient. 1893, p. 366) beschrieben, aber diese Beschreibung enthält viel weniger Einzelheiten als mein Text, und nur schematische, nichts Neues bietende Zeichnungen. Das betreffende deutsche Patent ist Nr. 69216.

Zu Bd. I, S. 680. Concentration im Vacuum. Die bei den bisherigen Versuchen in dieser Richtung bemerkten Mißstände will J. Meyer (Deutsch. Pat. Nr. 71580) dadurch vermeiden, daß er ein bleiernes mit einem eisernen Gefäße combinirt; das letztere, in das die Säure schon verstärkt eintritt, steht mit der Luftpumpe in Verbindung. Die Pfanne besitzt einen schwach nach abwärts geneigten Boden; die Säure kommt in verdünntem Zustande nur mit Blei, in concentrirtem mit Eisen (oder Platin) in Berührung. An den Con-

centrationsapparat wird zweckmäßig ein Destillationsapparat in der Weise angeschlossen, daß dieser unter dem gleichen Vacuum steht und die concentrirte Säure continuirlich durch ein Heberrohr in denselben übertritt. [Die Art, wie hier die stets empfundene Schwierigkeit des geringen mechanischen Widerstandes von Blei gegen den äußeren Luftdruck überwunden werden soll, ist nicht deutlich ersichtlich.]

Brown und Georgeot (Franz. Pat. Nr. 241815) behandeln die Principien der Concentration im Vacuum, ohne neue Gesichtspunkte aufzustellen.

Zu Bd. I, S. 680. Concentration von Schwefelsäure durch Elektricität. Hierüber stellt Bucherer (Chem. Ztg. 1893, S. 1597) Berechnungen an. Um 100 kg 66grädige Säure aus 117 kg 60grädiger zu produciren, muß man 32679 große Cal. aufwenden, was

$$\frac{32679 \times 4{,}2 \times 10^3}{736 \times 3600} = 44{,}2 \text{ elektr. Pferdekraftstunden}$$

entspricht, oder die elektrische Pferdekraftstunde zu 4 Pfg. gerechnet, 20 Mk. pro Tonne (im Großbetriebe). Weitere Schätzungen der Stromstärke und elektromotorischen Kraft, der Platinoberfläche ꝛc. sollen hier übergangen werden, da alles rein hypothetisch ist.

Häußermann und Niethammer (Chem.-Ztg. 1893, S. 1907) haben wirkliche Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Gleichstrom ist vollständig ausgeschlossen, wie zu erwarten war, weil dabei eine Elektrolyse nicht zu vermeiden ist. Bei Wechselstrom konnte dies allerdings vermieden werden und die Concentration gelang sehr gut, erforderte aber pro Kilogramm 1490 Wattstunden. Selbst wenn sich dies im Großbetriebe erheblich billiger stellen sollte, so wäre doch an eine Verwendung der durch Elektricität zu erzeugenden Wärme für den vorliegenden Fall nicht zu denken.

Peuchen und Clarke (Deutsch. Pat. Nr. 83526) wollen Schwefelsäure (und Essigsäure) durch den elektrischen Strom sowohl von Verunreinigungen befreien als auch concentriren, sogar schließlich bis zur Destillation, und wollen dazu in der siedenden Säure mechanisch um eine hohle Welle rotirende Elektroden anwenden [!].

Wacker (Engl. Pat. Nr. 3183, 1895) will Schwefelsäure durch Elektrolyse unter Zufuhr von SO_2 concentriren (vgl. S. 686).

Zu Bd. I, S. 709. Kosten der Schwefelsäure in Amerika. Stahl (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 54) bezeichnet frühere Angaben von Adams und Kelley als unrichtig. Nach ihm stellen sich im Osten von Nordamerika die Kosten für 50grädige Kammersäure (ohne Verpackung ꝛc.) wie folgt:

A. Aus Schwefel.

2,5 Tonnen Schwefel (5600 Pfd.) zu Doll. 21,—	Doll.	52,50
225 Pfd. Salpeter	„	4,50
200 „ Schwefelsäure 60° B. zu Doll. —,40	„	—,88
4 Arbeiter einschließlich Feuermann	„	6,—
Abnutzung der Oefen, Kammern, Gebäude	„	5,40
Reparaturen	„	2,70
Kohlen, Beleuchtung ꝛc.	„	2,—
Verwaltungskosten	„	5,—
Verzinsung des Capitals	„	5,—
13,5 Tonnen Kammersäure	Doll.	83,98
1 Tonne „	„	6,22

B. Aus Schwefelkies.

5,5 Tonnen Kies mit 37 Proc. nutzbarem Schwefel zu Doll. 6,—	Doll.	33,—
180 Pfd. Salpeter	„	3,60
250 „ Schwefelsäure 60° B.	„	1,—
Brechen des Kieses und Fortschaffen der Rückstände	„	1,40
6 Arbeiter, einschließlich Feuerung	„	9,—
Abnutzung der Oefen, Gebäude, Kammern ꝛc.	„	5,50
Reparaturen	„	2,75
Kohlen, Beleuchtung ꝛc.	„	2,—
Verwaltungskosten	„	5,—
Verzinsung	„	5,50
11 Tonnen Kammersäure kosten	Doll.	68,75
1 Tonne Kammersäure kostet	„	6,25

Das Reinigen von Arsen kostet bei geringem Arsengehalt 10 Cents die Tonne, bei großem aber viel mehr. Mithin kommen die Kosten gleich hoch, wenn die Tonne Kies mit 37 Proc. nutzbarem Schwefel 6 Doll., d. h. der Schwefel darin 16,20 Doll. kostet, gegenüber 21 Doll. in sicilianischem Schwefel. Der Unterschied von 4,80 Doll. stellt die Minderwerthigkeit einer Tonne nutzbaren Kiesschwefels gegenüber einer Tonne sicilianischen Schwefels dar. Bei arsenreichen (spanischen und anderen) Kiesen muß man die Minderwerthigkeit auf 6,30 Doll. erhöhen. Kostet also z. B. solcher Kies mit 47 Proc. Schwefel 8 Doll., so kostet der Schwefel darin 17 Doll., und dies ist das Aequivalent eines Preises von 23,30 Doll. für sicilianischen Schwefel.

Zu Bd. I, S. 711 und 742. **Benutzung von Pyrit-Röstrückständen in Hohöfen.** Henzel (Deutsch. Pat.-Anm. H Nr. 12573) mischt Röstrückstände von Schwefelkies u. dergl. mit einer passenden Menge (5 bis 40 Proc.) von Thonpulver und etwas Wasser, und wirft das Gemisch mit der Schaufel, oder nach Formung in Ziegel, in den Hohofen ein. Durch eine oberflächliche Schmelzung des Thonerdesilicats wird das Erzpulver zusammengehalten, bleibt aber porös und

für die reducirenden Gase zugänglich. [Es ist schwer begreiflich, daß eine so einfache Anwendung längst bekannter Maßregeln, wie das „Einbinden“ von pulverigen Erzen mit Thon, bis zur Auslegung des Patentgesuches gedeihen konnte.]

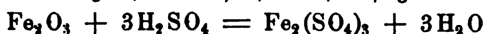
Wüst (Deutsch. Pat. Nr. 82120) versetzt die Kiesabbrände mit 7 Proc. Wasserglas, preßt das Gemisch und setzt es bei mäßiger Temperatur der Einwirkung von Kohlensäure aus, wodurch Kieselsäure und Natriumcarbonat entsteht. Die Kieselsäure wirkt verkittend; das Natriumcarbonat vermehrt die Schmelzbarkeit der Schlacke und verhindert durch Bildung von Schwefelnatrium, daß der in den Abbränden enthaltene Schwefel in das Roheisen übergeht.

Die Duisburger Kupferhütte (Deutsch. Pat.-Anm. D, Nr. 6242) mischt die Abbrände mit gemahlenem Hammerschlag oder ähnlichen Schlacken, eventuell auch mit Kalk, formt die Masse in Ziegel oder andere Stücke und trocknet sie auf einer Tenne. Je nachdem man Kalk verwendet oder nicht, braucht man 5 bis 20 Proc. Schlacken. Das so erhaltene Product ist consistent genug für die Verwendung in Hohöfen und in Folge der Beimischung von Schlacke auch porös, für die reducirenden Gase zugänglich.

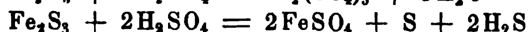
In England werden hartgepreßte Ziegel aus „purple ore“ ohne Einbindematerial hergestellt, besonders für den Gebrauch in Siemens-Martin-Hohöfen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 9).

Verwendung von angefeuchteten Pyritabbränden zur Absorption von Salzsäuregas aus daran sehr armen Gasen nach Buisine, vergl. Bd. II, S. 337.

Zu Bd. I, S. 713. Buisine (Deutsch. Pat. Nr. 73222) patentirt Behandlung der Abbrände mit heißer, 60grädiger Schwefelsäure. Die von Buisine angenommenen Reactionen bei Einwirkung von heißer, 80procentiger Schwefelsäure auf unvollkommen gerösteten Schwefelkies sind folgende:



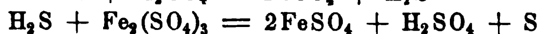
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



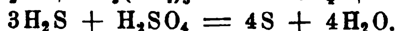
$$Fe_2S_3 + 2H_2SO_4 = 2FeSO_4 + S + 2H_2S$$



$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$



$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S$$



$$3H_2S + H_2SO_4 = 4S + 4H_2O.$$

Als Reactionsproducte bleiben also schließlich nur übrig, außer Wasserdampf ꝛc., Schwefel und Ferrosulfat, deren Trennung keine Schwierigkeiten bietet.

Zu Bd. I, S. 720. Verarbeitung von kupferhaltigen Kiesabbränden. Jurisch (Chem. Ind. 1894, S. 378) hat aus den hinterlassenen Papieren von E. A. Mebus ausführliche Notizen veröffentlicht, welche zwar die im Text gegebene Darstellung in keinem irgend wesentlichen Punkte abändern, aber doch für diejenigen, welche in diesem speciellen Capitel arbeiten, von sehr großem Interesse sein werden. Insbesondere gilt dies von dem die Silbergewinnung betreffenden Theile.

Zu Bd. I, S. 753. Behandlung der Kupferlaugen. Höpfner (Deutsch. Pat. Nr. 66096) setzt so viel NaCl oder $CuSO_4$ zu, daß das Verhältniß $Na_2SO_4 + CuCl_2$ entsteht, und dann metallisches Kupfer, wodurch alles

Kupfer als Chlorür ausfällt, mit dem Silber als metallischem Ag. Aus der Mutterlauge kann man Glaubersalz gewinnen. Es werden auch weitere Abänderungen vorgeschlagen.

Zu Bd. I, S. 761. **Verwendung von Sulfatlaugen aus der nassen Kupfergewinnung auf reine Schwefelsäure.** Grabowski (Deutsch. Pat. Nr. 71917) will die Laugen durch Eindampfen und Auskrystallisiren des Sulfats auf 52° B. bringen und dann durch einen elektrischen Strom von hoher Stärke unter Verwendung von Elektroden aus Blei bezw. Kupfer an den Kathoden Arsen und Antimon in regulinischer Form ausscheiden.

Zu Bd. I, S. 764. **Gewinnung von Kupfer und edlen Metallen aus Pyrit-Röstrückständen.** Herr John Hargreaves theilt mir Folgendes über seine 1887 angestellten Versuche mit dem im Text nur dem Titel nach angeführten Patente mit. Er behandelte die wie gewöhnlich erhaltenen Röstrückstände in einer geschlossenen Kammer mit Feuergasen und überschüssiger Luft, um allen zurückgebliebenen Schwefel zu verbrennen, ließ so weit abkühlen, daß sich kein Kupferchlorid verflüchtigen konnte, ließ dann Chlorwasserstoffgas durch die Masse bis zu genügender Chlorirung hindurchstreichen, laugte die Masse in Kästen, nach Anfeuchtung mit starker Salzsäure, mit Wasser aus und erhielt so das rückständige Eisenoxyd in Stücken, welche unmittelbar in den Hohofen gebracht werden konnten.

Die ursprünglich angewendeten Röstrückstände enthielten, je nach der Korngröße, 1,00 bis 1,09 Proc. Cu löslich in Wasser, 0,71 bis 1,09 löslich in Salzsäure von 1,01, 1,61 bis 2,79 unlöslich. Sie wurden durch ein Sieb mit sieben Oeffnungen pro Linearzoll gesiebt und, wie oben beschrieben, chlorirt; der Durchschnittsgehalt betrug dann aus dem oberen Theile der Kammer 3,90 Proc. Cu löslich in Wasser, 0,63 löslich in schwacher Salzsäure, 0,56 unlöslich; aus dem unteren Theile der Kammer 3,51 bezw. 0,77 und 0,28 Proc. Die Behandlung zum Verbrennen des Rückstandsschwefels dauerte 26 bis 96 Stunden, die Chlorirung 24 bis 72 Stunden. In den Laugen fand sich ziemlich viel Silber und etwas Gold; im gewaschenen Rückstande blieb nur 0,08 bis 0,12 Proc. Cu zurück. Ob das Verfahren irgendwo in der Praxis in Arbeit steht, ist mir nicht bekannt.

Zu Bd. I, S. 790. **Darstellung von rauchender Schwefelsäure.** In letzter Zeit soll man, durch Anwendung von Luftcompressoren aus Bronze, dahin gekommen sein, rauchende Schwefelsäure direct aus Pyrit-Röstgasen durch das Contactverfahren billig genug zu machen, um damit Kammersäure zu verstärken, statt sie durch Hitze einzudampfen; ja es soll sogar im Plane sein, die Bleikammern ganz abzuschaffen!

Zu Bd. I, S. 795. **Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure.** In Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 221 habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Berechnung der SO_2 in diesem Falle zuweilen ein schlimmer Fehler gemacht wird.

Man bestimmt allgemein die schweflige Säure mit Jodlösung und bringt sie dann von der gleichzeitig ermittelten Gesammtacidität in Abzug. Aber hier

muß man berücksichtigen, daß beim Titriren der schwefligen Säure der Umschlag der Farbe des Indicators unter ganz verschiedenen Bedingungen stattfindet. Bei Anwendung von Phenolphtaleïn tritt der Umschlag ein, wenn auf 1 Mol. SO_2 gerade 2 NaOH kommen, also Na_2SO_3 entstanden ist; bei Methylorange dagegen, wenn auf 1 Mol. SO_2 1 Mol NaOH verbraucht ist, also $NaHSO_3$ entstanden ist. Lackmus kann man für SO_2 gar nicht anwenden, da hier ganz unbestimmte, zwischen beiden eben erwähnten Grenzen liegende Ergebnisse erhalten werden. Bei Anwendung von Methylorange wird man also bedenken müssen, daß 1 ccm Normalnatron (0,040 g NaOH), welches $^1/_2$ Mol. SO_3 (0,040 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,064 g SO_2) neutralisirt. Man darf also für jedes verbrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ Jodlösung nicht, dem Aequivalentverhältnisse nach, je 0,1 ccm Normalnatron, sondern nur 0,05 ccm Normalnatron oder 0,1 ccm $^1/_2$ Normalnatron u. s. w. von dem Gesammttiter in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr großen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3, sondern auch gerade ebenso viel zu viel Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,444 mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen, und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

Dies sei durch ein concretes, aus der Praxis genommenes Beispiel klarer gemacht. Zur Analyse wurde verwendet 3,5562 g Oleum, das auf 500 ccm gebracht wurde; für jede Probe wurde 100 ccm = 0,71 124 g Oleum verbraucht. Bei der Titrirung verbrauchte man 5,40 ccm Jodlösung, entsprechend

$$5,40 \times 0,0032 = 0,01728 \text{ g } SO_2,$$

d. i. 2,43 Proc. SO_2 im Oleum. Ferner brauchte man beim Titriren mit Methylorange 34,40 ccm $^1/_2$ Normal-Natronlauge. Hätte man nun dem einfachen Aequivalentverhältnisse nach 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jod = 0,2 $^1/_2$ Normal-Natron gesetzt (wie es in der betreffenden Fabrik in der That geschehen war!), so hätte man von den 34,40 ccm $^1/_2$ Normal-Natron für die SO_2 $0,2 \times 5,40$ = 1,08 ccm in Abzug bringen müssen; die übrigen 33,32 ccm entsprechen dann 0,6664 g SO_3 oder 93,70 Proc. SO_3. Das Oleum enthielte dann in 100 Thln.:

93,70	Proc.	SO_3
2,43	„	SO_2
3,87	„	H_2O.

3,87 Proc. Wasser entsprechen 17,20 Proc. SO_3; das Oleum wäre also classificirt worden als 93,70 — 17,20 = 76,50 Proc. freie SO_3 haltend.

In Wirklichkeit durfte man aber für die 5,40 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jod nur 0,54 ccm $^1/_2$ Normal-Natron abziehen, behielt also 33,86 ccm = 0,6772 g SO_3 = 95,21 Proc. Das Oleum enthielt also in Wirklichkeit:

95,21	Proc.	SO_3
2,43	„	SO_2
2,36	„	H_2O.

Den 2,36 Proc. H_2O entsprechen 10,49 Proc. SO_3; somit bleiben noch 95,21 — 10,49 = 84,72 Proc. freies SO_3. Man hatte also durch unrichtige Verrechnung der schwefligen Säure einen Irrthum von $8^1/_4$ Proc. freiem SO_3 zum Nachtheil der Fabrik begangen!

Genau dasselbe ergiebt sich, wie a. a. O. gezeigt ist, wenn man Gnehm's Tabelle anwendet (Bd. I, S. 798), wobei aber die Rechnungen noch umständlicher werden.

Im Obigen ist, wie bei allen bisher gegebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung des Oleums, alles als H_2O angenommen, was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden ist. Es wird sich aber jedenfalls empfehlen, auch die fixen Verunreinigungen durch Abdampfen zu bestimmen, da sonst der 4,444fache Betrag derselben an freier SO_3 zu wenig gefunden wird.

Zu Bd. I, S. 802. Darstellung von Schwefelsäure durch Elektrolyse von schwefliger Säure. Wacker (Deutsch. Pat.-Anm. W, Nr. 10532, 1894 und 10591, 1895; vgl. das englische Patent, S. 682) will concentrirte Schwefelsäure durch Elektrolyse von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure darstellen, der ein continuirlicher Strom von SO_2 zugeführt wird. Dies geschieht in einem Steinzeuggefäße, das durch ein Diaphragma aus poröser Steinzeugmasse in zwei Zellen getheilt wird. In die Anodenabtheilung leitet man einen langsamen Strom SO_2 ein; an der Kathode bildet sich eine milchige Trübung von Schwefel, mit ganz wenig H_2S. Wenn man Salzsäure zusetzt, aus welcher bei der Elektrolyse Chlor entsteht, so tritt keine Schwefelabscheidung ein, indem das Chlor die SO_2 direct zu H_2SO_4 oxydirt. Auch kann man als ähnliche Sauerstoffüberträger Kochsalz oder Natriumsulfat (letzteres zur Bildung von Ueberschwefelsäure) benutzen, ferner Chlorate, Nitrate und dergleichen. [Das Verfahren klingt in dieser Form ziemlich abenteuerlich.]

Zu Bd. I, S. 802. Barbier's Schwefelsäure-Fabrikationsapparat (Deutsch. Pat. Nr. 69501; Engl. Pat. Nr. 12726, 1892) besteht aus sechs stufenweise auf einander folgenden Thürmen, gefüllt mit Hohlstücken aus Sandstein, Quarz u. dergl., in deren untersten das Röstgas einströmt. Die Thürme sind abwechselnd unten und oben mit einander verbunden; der oder die letzteren dienen als Gay-Lussac-Thürme. Aus einer von außen gefeuerten Concentrationspfanne strömen nitrose Dämpfe und Wasserdampf ein. Die in den Thürmen entstehende Säure tropft in unter ihrem offenen Boden befindliche Verdampfpfannen oder einen Sammelcanal. Sie werden mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, und nöthigenfalls auch mit Dampf gespeist. — Nach darüber empfangenen Privatnachrichten soll man in Barbier's Apparat außerordentlich viel Salpetersäure brauchen; auch werden Verstopfungen bewirkt; endlich hat auch die hohe Licenzgebühr von Versuchen mit demselben abgeschreckt. Auch Candiani (Chem. Ind. 1895, S. 153) bemerkt, daß die einzige italienische Fabrik, welche Barbier's Verfahren eingeführt hat, damit schlechte Erfahrungen gemacht habe.

Boissieu (Bull. Soc. Chim. (3) **11**, 726) beschreibt den Barbier'schen Apparat von Neuem, der nach ihm sehr gute Resultate geben soll, ohne daß aber hierfür ziffernmäßige Belege gegeben werden.

Staub (Engl. Pat. Nr. 12675, 1894) patentirt eine Reihe von Thürmen mit Füllung von Thonkörpern, berieselt mit Salpetersäure, Nitrose u. s. w.

An verschiedenen Orten sollen Versuche geplant oder im Gange sein, Schwefelsäure ganz ohne Kammern zu fabriciren, wobei es sich meist darum handelt, die von Rohrmann und mir construirten „Plattenthürme“ durch ähnlich wirkende Apparate zu ersetzen. Der Theorie nach kann man ja mit allen solchen Apparaten Schwefelsäure machen; aber vorläufig halte ich daran fest, daß es am günstigsten ist, auf dem Gloverthurm zunächst eine verhältnißmäßig kleine Bleikammer, etwa ein Drittel der sonst üblichen Größe umfassend, folgen zu lassen, in der die intensive Reaction sich abspielt und der vom Gloverthurm kommende Wasserdampf ausgenutzt wird. Hierauf sollten dann einer oder mehrere Plattenthürme folgen, in denen Gase, Nebel und Dämpfe gut gemischt werden und mit herabrieselnder verdünnter Säure (30 bis 40° B.) in Berührung kommen, welche das Wasser zur Schwefelsäurebildung abgiebt. Wenn und wo nöthig, kann man natürlich hier auch Wasser, Salpetersäure oder Nitrose einfließen lassen. Zwischen den Plattenthürmen und den Gay-Lussac-Thürmen könnte eine kleine Bleikammer zum Trocknen und Kühlen der Gase folgen.

Zu Bd. II, S. 3, 19, 39. Schmelzpunkte von Salzen. Nach späteren Untersuchungen von Victor Meyer haben sich bei neuer, dieses Mal ganz zuverlässiger Bestimmung, die Schmelzpunkte einiger Salze herausgestellt, wie folgt:

Chlornatrium	815,4°
Natriumsulfat	863,2°
Natriumcarbonat	849,2°.

Damit fällt freilich die S. 445 angestellte Betrachtung hin.

Zu Bd. II, S. 28 und 58. Natürliches Vorkommen von Natriumsulfat in Wyoming (Nordamerika). Hierüber macht Attfield ausführliche Mittheilungen im Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 3.

Natürliche Soda von großer Reinheit, frei von Sulfat und nur Spuren von Chlorid und Eisen enthaltend, soll in Deutsch-Ostafrika vorkommen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 616).

Zu Bd. II, S. 92. Handelsgrade der Soda. Das von mir schon vor vielen Jahren und auch im obigen Text gerügte Unwesen des „Liverpool test“ besteht fröhlich weiter. Nach dem 31. Alkali Report, p. 67, will z. B. Castner seine elektrolytische kaustische Soda mit 78 bis 79 Proc. Liverpool test liefern, während chemisch reines NaOH nur = 77,5 Proc. Na_2O sein würde!

Zu Bd. II, S. 173. Darstellung von Sulfat aus Bisulfat. Walker (Engl. Pat. Nr. 22853, 1894) mischt Salz mit genügend Schwefelsäure, um Bisulfat zu erhalten, welches er nach einer der folgenden Methoden verarbeitet. Entweder kühlt man es ab, mahlt es gröblich, mischt mit gewöhnlichem Sulfat und Salz und erhitzt in einem zweiten Ofen mit Hülfe eines mechanischen Rührwerks. Oder man läßt es aus dem ersten Ofen im flüssigen Zustande durch einen Ueberfall in einen zweiten Ofen laufen, wo man dieselbe Mischung wie oben anwendet. Um Salpetersäure zu erhalten, behandelt man Natron-

salpeter in gleicher Weise. [Keiner der beschriebenen Processe scheint ökonomisch durchführbar zu sein.]

Zu Bd. II, S. 178. Ausziehen des Sulfats aus dem Calcinirofen. Die stechenden Dämpfe, welche sich hierbei unvermeidlicherweise entwickeln, und welche unter allen Umständen die Arbeiter sehr belästigen, auch wenn sie nicht in die Ferne dringen können, werden vollständig vermieden, wenn man während des Ausziehens und so lange das heiße Sulfat offen daliegt, in etwa 1 m Entfernung darüber einen Strahl von feinem Wasserstaub, ganz wie er für die Schwefelsäurekammern angewendet wird (Bd. I, S. 386, Fig. 177), nach unten spielen läßt. Dies condensirt den aus dem Sulfat aufsteigenden Säuredampf bis zu dem Grade, daß man selbst dicht dabei gar nichts riecht, und doch wird das heiße Sulfat dabei nicht etwa feucht, indem das Wasser gleich verdampft. Ich habe dieses Verfahren bei Gebrüder Schnorf in Uetikon gesehen; doch soll es schon früher anderwärts ausgeübt worden sein.

Zu Bd. II, S. 236. Eine Modification des Hargreaves-Verfahrens nach dem englischen Patent von Basset und Baranoff (Nr. 21447, 1894) besteht darin, daß man die zur Umwandlung des $NaCl$ in Na_2SO_4 erforderliche SO_2 auf folgendem Wege darstellt. Calciumsulfat (künstliches oder Gyps) wird, in einer Retorte gemengt, mit Kohle erhitzt, die Kohlensäure später zum Carbonisiren benutzt, das Schwefelcalcium mit Wasser angefeuchtet, in einem Apparate nach Art der zur Chlorkalkfabrikation dienenden mit der oben erhaltenen Kohlensäure behandelt, das entstehende H_2S zu SO_2 und Wasser verbrannt, und der SO_2 zur Umwandlung von $NaCl$ benutzt. Das hierbei entstehende Calciumcarbonat soll geröstet werden, um die CO_2 frei zu machen.

Zu Bd. II, S. 316. Füllung von Säure-Condensationsthürmen. Die im Texte (übrigens ganz ebenso schon in der ersten Auflage) erwähnte Füllung von Condensationsthürmen mit durchbohrten Ziegeln, Thonröhren u. dergl., sowie die uralte Anwendung von Thonthürmen statt Steinthürmen, wird von Doulton und Sauceau in England wiederum patentirt (Nr. 14766 und 14767, 1894).

Barbier (Engl. Pat. Nr. 14014, 1894) beschreibt Thürme mit verticalem centralem Kühlcanal, gefüllt mit cylindrischen oder conischen Körpern, deren durchbrochene Enden concav geformt sind, um feste Theilchen besser zurückzuhalten.

Zu Bd. II, S. 319. Speisung von Condensationsthürmen. Schüler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 373) ändert die im Text beschriebene Raulin'sche Speisevorrichtung in zweckmäßiger Weise ab, so daß sie zugleich als Wassermesser functioniren kann. Er giebt dem inneren Schenkel des Hebers Gabelform und läßt den einen der Zweige in ein Näpfchen eintauchen, wodurch gesichert wird, daß der Heber sicher abläuft, ohne daß eine Emulsionirung von Luft und Wasser eintritt. Die Innenweite des Hebers beträgt am besten 13 mm. Die verschiedenen Töpfe der Speisevorrichtung werden so abgemessen, daß sie bei normaler Hahnstellung alle in derselben Zeit, z. B. in 80 Secunden, volllaufen; die absolute Wassermasse ist damit direct bestimmt, und man kann sie durch Veränderung der Hahnstellung beliebig abändern. Schüler zieht als Vertheilungsvorrichtung das Wasserrad mit auf concentrirter Schwefelsäure schwim-

mender Kugel (Bd. I, S. 485) und mit Seybel'scher Klingel (Bd. I, S. 476) den Ueberlaufsystemen und Prellplatten vor.

Zu Bd. II, S. 330 und 791. Condensation der Salzsäure in Plattenthürmen. Lasche (Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 374) berichtet über Versuche mit einem Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurm von etwas größerer Weite als dem früher von ihm angewendeten (Bd. II, S. 791), nämlich 803 mm Durchmesser, im übrigen wie dort beschrieben construirt, d. h. mit Quarzfüllung zwischen den Trägerringen und den Röhrenwandungen. Jeder Thurm hatte 30 Platten mit Löchern von 7 mm und 30 solche mit Löchern von 6 mm Weite. Die Verkaufssäure zeigte 20,1° B., bei 15° gemessen, und die Ausbeute war 169,3 Proc. von Steinsalz. Durch Aufsetzen einer 2 m hohen Koksschicht, wozu acht Platten entfernt werden mußten, wurde die Ausbeute wieder auf 183 bis 184 Proc. von 20° B. gebracht. Die Nothwendigkeit der Anwendung des Koks schreibt Lasche dem sehr starken erforderlichen Zuge zu, bemerkt aber, daß dies bei Anwendung von Ueberdruck-Sulfatöfen (Bd. II, S. 164) vermuthlich unnöthig sein würde; ebenso bei Anwendung der neuen Form von Cylindern (Fig. 299, Bd. II, S. 795), welche durch Fortfallen der Ringträger und der Quarzschicht viel besser kühlend wirken müssen; hier könne man jedenfalls auch ohne Koksschicht auskommen. [Da diese kleine Schicht sehr wenig kostet, so wird man immerhin gut thun, sie anzuwenden.]

Zu Bd. II, S. 351. Pulsometer für Säurehebung. P. Kestner in Lille hat die im Text beschriebenen Pulsometer seitdem constructiv verbessert, namentlich durch Aenderung der Ventile, die nun nicht mehr in Berührung mit der Säure stehen und daher aus Bronze gemacht werden. Die neuen Pulsometer functioniren sehr gut für Schwefelsäure und (aus Ebonit hergestellt) für Salzsäure.

Zu Bd. II, S. 366. Verpackung von Salzsäure. Kramer (Engl. Pat. Nr. 4684, 1895) verwendet Holzgefäße, die zuerst einen inneren Ueberzug aus Asbest und Wasserglas und dann einen solchen aus Paraffin, Pech, Theer u. dergl. erhalten.

Zu Bd. II, S. 368. Darstellung von Salzsäure. Lorenz (Engl. Pat. Nr. 25073, 1894) will Salzsäure aus elektrolytischem oder anderswie erhaltenem Chlor darstellen, indem er das Chlor gleichzeitig mit Wasserdampf durch Thonretorten leitet, die mit Koks, Holzkohle, Anthracit u. dergl. beschickt und auf dunkle Rothgluth erhitzt sind. Die Reaction $2Cl + H_2O + C = 2HCl + CO$ soll mit größter Leichtigkeit quantitativ vor sich gehen, und das entstehende CO soll zur Heizung der Retorten verwendet werden können. [Die Umwandlung von Chlor in Salzsäure ist zur Zeit noch eine ökonomische Widersinnigkeit; die Zukunft mag freilich so etwas möglich machen, z. B. wenn das von Lorenz selbst vorgeschlagene Verfahren zur gleichzeitigen Zink- und Bleigewinnung auf elektrolytischem Wege (Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 318) sich als brauchbar erweisen sollte; vergl. S. 618.]

Zu Bd. II, S. 512. Auslaugen der Rohsoda aus rotirenden Oefen. Um höchstgrädige Soda zu erhalten, wird vorgeschrieben, auch in dem stärksten Kasten die Temperatur nicht über 50° gehen zu lassen. Dann muß

man aber möglichst poröse Rohsoda herstellen, und zu diesem Zwecke den Sodaofen recht heiß gehen lassen, um mehr Aetzkalk zu bilden, dessen Anschwellen beim Auslaugen die Masse auflockert. Dies läßt sich durch mechanisches Einmischen von Aetzkalk (Mactear's Verfahren, Bd. II, S. 466) nicht genügend erreichen, sondern nur durch recht heißen Gang des Ofens. Obwohl die Rohsoda dann mehr Aetzkalk enthält, so geht doch nicht mehr Aetznatron in Lösung, weil die lockere Rohsoda sich schneller und bei niedrigerer Temperatur auslaugen läßt. Das Aetznatron an sich würde wenig schaden, da man es durch Carbonisiren entfernen kann, wenn sich nicht daneben auch noch immer um so mehr Schwefelnatrium bildete, je länger und heißer man auslaugen muß.

Zu Bd. II, S. 524. Carbonisiren der Sodalaugen. Dies geschieht am besten in folgender Weise. Die geklärte Rohlauge läuft in einem mit Koks gefüllten Eisenthurme herab, in den Kalkofengas oder auch Feuergas oben eingepumpt wird und unten in den Kamin geht. Man muß Sorge tragen, daß dabei die Flüssigkeit nicht über 1,25 specif. Gew. concentrirt wird, da sonst die Carbonisirung schlecht von statten geht. Unter diesen Umständen entstehen sehr wenig Krusten und der Koksthurm kann Monate lang im Betriebe bleiben. Die Beendigung des Processes wird zunächst daran erkannt, daß Curcumapapier bei Anwesenheit von Spuren von Aetznatron gelbroth, in reinem Natriumcarbonat aber tief braunroth gefärbt wird, wovon man sich durch Vergleichung überzeugt. Die Analyse muß dann auch schon Bicarbonat nachweisen. Die carbonisirte Lauge enthält wieder neuen Niederschlag und muß daher durch drei bis vier Absatzgefäße gehen, die man durch die Abhitze der Thelenpfanne auf circa 80° erhitzen kann. Man bekommt dann in der Thelenpfanne fast ganz weißes Rohsalz.

Zu Bd. II, S. 561 und 569 (auch Bd. III, S. 80). Thelenpfannen. Nach gütiger neuester (1895) Auskunft der Chemischen Fabrik Rhenania liefert eine Abdampfpfanne pro 24 Stunden 2,5 bis 3,5 Tonnen calcinirte Soda, mit Kohlenverbrauch von 500 kg und 1 Mk. Arbeitslohn pro Tonne calcinirte Soda. Ein Mann bedient drei Apparate, wenn Kohlen und Asche von anderen gefahren gefahren werden. Bei Heizung durch Abhitze eines Rohsodaofens kann ein Mann fünf Apparate bedienen. Der Mechanismus wiegt 7500 kg, die halbrunde Pfanne 4500 kg. Betriebskraft $^1/_4$ Pfrdst.

Ein Trockenapparat mit Mühlenanlage liefert in 24 Stunden 10 Tonnen fertige Soda mit einem Kohlenverbrauch von 80 bis 100 kg und einer Lohnausgabe von 70 Pfg. für 1 Tonne fertig verpackte Soda. Ein Mann besorgt sämmtliche Arbeit an einem Apparate, einschließlich verpacken in die Fässer. Gewicht des Vorgeleges 3300 kg, der Maschinerie 7500 kg, der halbrunden Gußpfanne 9000 kg. Betriebskraft $^1/_2$ Pfrdst. [Bei den Pfannen für Ammoniaksoda kommt noch das Gewicht des Deckels etc. hinzu.]

Zu Bd. II, S. 611. Färbung von Krystallsoda. Drei Herren Peak und ein Herr Haddock vereinigen sich zu einem englischen Patente (Nr. 14894, 1894), um die gelbliche Farbe von Krystallsoda dadurch zu verdecken, daß gerade vor Beginn der Krystallisation 1 Thl. Methylenblau B auf 4000 Thle. Sodalauge zugesetzt wird! Es ist unnöthig, zu sagen, daß ein der-

artiges „Bläuen“ von gelblichen Krystallen organischer Körper (z. B. Zucker) oder anorganischer Körper (z. B. Salpeter) ein uralter Gebrauch ist.

Zu Bd. II, S. 619. Natriumbicarbonat, augenscheinlich für pharmaceutische Zwecke (da es sonst viel zu theuer würde), will Carthaus (Deutsch. Pat. Nr. 79221) in folgender Weise darstellen. Magnesit oder Dolomit wird gebrannt und mit Wasser und Kohlensäure unter Druck behandelt, wobei nur Magnesiumbicarbonat in Lösung geht. In diese wird ebenfalls unter Druck Kochsalz oder concentrirte (beliebig viel $MgCl_2$ enthaltende) Salzsoole allmälig eingetragen, unter Umständen unter Zusatz von Ammoniakverbindungen. Natriumbicarbonat fällt aus und wird von der Mutterlauge von $MgCl_2$ durch Ausschleudern oder unter Kohlensäuredruck durch Filterpressen getrennt. Man arbeitet am besten in cylindrischen Behältern aus Thon oder einem verbleiten Eisen mit Rührwerk.

Zu Bd. II, S. 641. Kausticiren von Alkalicarbonat. Neuendorf (Deutsch. Pat. Nr. 81923) behandelt die Sodalösung mit einem Gemenge von Calciumcarbonat und Aetzkalk, trennt die Lauge vom Schlamm und beendigt die Operation durch Behandlung mit frischem Kalk. Dabei wird das erstemal aller Kalk in Carbonat umgewandelt; das zweitemal wird ein Gemenge erhalten, welches man für den ersten Theil einer späteren Operation anwendet. [Das uralte Verfahren, den unvollständig ausgenutzten Kalkschlamm von einer Operation im Anfangsstadium der nächsten noch auszunutzen, ist schon in der ersten Auflage meines Handbuches als selbstverständlich beschrieben.]

Zu Bd. II, S. 651 (vergl. auch S. 761). Anwendung von Kalkschlamm von der Kausticirung zur Cementfabrikation.

Rigby, Neill und Carr (Deutsch. Pat. Nr. 82499) mischen den Natriumhydrat enthaltenden Kalkschlamm innig mit Thon und erhitzen, bis das Gemisch ganz dunkel gefärbt und dicht wird. [Wo steckt hier die patentirbare Neuerung gegenüber der mindestens seit 1888 bekannten Verwendung solchen Kalkschlammes zur Portlandcementfabrikation?]

Zu Bd. II, S. 661. Vacuum-Verdampfapparate. Für die Eindampfung von kaustischen Sodalaugen, sowohl in dem im Texte erwähnten Falle, als auch in anderen Fällen, namentlich bei elektrolytischen Processen, sind solche Vacuumapparate besonders nützlich, bei denen eine Entfernung der sich ausscheidenden Salze ohne Störung des Processes vor sich gehen kann. Von Apparaten dieser Art, deren es schon mehrfache giebt, seien folgende beschrieben.

Fig. 233 (a. f. S.) zeigt den Apparat der Kaliwerke Aschersleben (Deutsch. Pat. Nr. 34034). Der Kessel *A* ist durch Stutzen *a* mit der Luftpumpe verbunden; durch *b* fließt die Lauge zu. Der Hahn *d* kann durch das punktirt angegebene Triebwerk bewegt werden, um bei etwaiger Betriebsstörung das Leerlaufen von *A* zu verhindern. Das mit Heizmantel versehene Abfallrohr *i* muß so hoch sein, daß der äußere Luftdruck der in diesem Rohre und in *A* enthaltenen Lauge das Gleichgewicht hält; also muß dieses Rohr, wenn zwei oder drei Apparate mit einander verbunden sind, entsprechend verschiedene Höhen haben.

Das im Heizmantel um *i* gebildete Wasser fließt durch *l* ab. Der Flüssigkeitsstand im Gefäße *B* wird durch das von *w* aus drehbare Rohr *n* geregelt. Bei offenem Hahn *d* wird *A* von unten durch Einbringen der Lauge in *B* gefüllt, indem durch *a* die Luft verdünnt wird; dann wird geheizt, und bei entsprechendem Flüssigkeitsstande in *A*, unter Umrühren mittelst der Vorrichtung *G* und Einleiten von heißem Wasser oder Dampf durch *e* in den Heizmantel um *i* der Hahn im Rohre *b* so weit geöffnet, als der ununterbrochene Zufluß der frischen

Fig. 233.

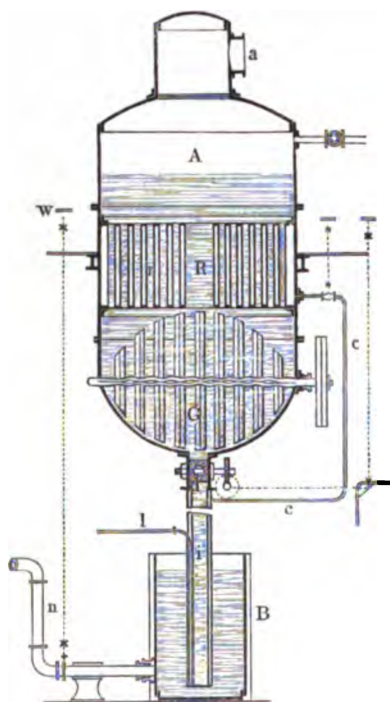


Fig. 234.



Lauge es erfordert. In *A* entsteht durch die Heizrohre *r* und das mittlere Rohr *R* ein fortwährender Kreislauf der Lauge, so daß die specifisch schwerere Lauge und die daraus abgeschiedenen Salze an den Boden gelangen, durch *G* immer aufgerührt werden und schließlich durch *i* nach *B* sinken, von wo die concentrirte Lauge mit den Krystallen durch *n* abfließt. *n* ist drehbar, um es dem in *A* wechselnden Drucke entsprechend immer so stellen zu können, daß die Lauge rechtzeitig abfließt.

Die Vacuumpfanne von Kaufmann (Deutsch. Pat. Nr. 75421) gestattet die continuirliche Entfernung des sich abscheidenden Salzes ohne Abstellung des

Vacuums mittelst einer mechanischen Rührvorrichtung. In den eigenthümlich geformten Untertheil des Apparates, Fig. 234, ist ein demselben genau angepaßtes Rührwerk *R* eingebaut, das mittelst einer durch eine Stopfbüchse abgedichteten Welle von außen angetrieben wird, und zwar mit einer Umfangsgeschwindigkeit v, entsprechend folgender Beziehung: $v^2 > \frac{p}{\gamma} 2g$, worin p die Größe des Vacuums, ausgedrückt in Metern Wassersäule, γ das specifische Gewicht des Salzes, g die Beschleunigung durch die Schwere bedeutet. Man erreicht dadurch Entfernung des Salzes unter Ueberwindung des Ueberdrucks der Atmosphäre. Bei 1,8 m Durchmesser des Rührwerks z. B., 60 cm Vacuum im Apparate (= 8 m Wassersäule), 1,4 specif. Gew. des Salzes ist eine Tourenzahl von 108 pro Minute nothwendig. Die Umdrehungszahlen der Rührwerke in den Verdampfern werden den Spannungen der betreffenden Apparate angepaßt. Das Salz wird durch den Austrittsstutzen *A* periodisch oder continuirlich entleert.

Zu Bd. II, S. 664. Behandlung der „kaustischen Salze", die beim Eindampfen von Aetznatronlaugen ausgesoggt werden. Brock, Driffield, Carey und Brown (Engl. Pat. Nr. 3037, 1894) entfernen aus den Salzen so viel als möglich das Aetznatron durch Abtropfen und Dämpfen und tragen das ziemlich trockene Salz durch eine Oeffnung in der Seite eines sich drehenden, horizontalen Cylinders ein. Heiße Kalkofen-Kohlensäure wird durch den einen hohlen Zapfen eingeleitet und durch den anderen in eine durch Wasserröhren gekühlte Condensationskammer abgeleitet, aus deren Boden das Gas entweicht und in einem anderen Cylinder weiter benutzt werden kann. Hat man reine Kohlensäure zur Verfügung, so kann man diese mittelst eines Ventilatorgebläses zwischen dem rotirenden Cylinder und dem Condensator rasch circuliren lassen. Bei dieser Behandlung absorbiren die Salze Kohlensäure und können durch Calciniren in einem Flammofen in käufliche Soda umgewandelt werden.

Zu Bd. II, S. 684. Verletzungen der Arbeiter durch Aetznatron. Bei Verletzungen (Verbrennungen) der Haut wird am besten das bekannte, wohl auch in allen chemischen Laboratorien immer vorräthige Hausmittel gebraucht, das man durch Zusammenschütteln von gleichen Raumtheilen Leinöl und Kalkwasser erhält. Bei Verletzungen der Schleimhäute, besonders des Auges, empfiehlt die englische Untersuchungscommission von 1893 (Chemical Works Commission of Ingnery) Auswaschen durch reines Wasser mittelst einer Spritzflasche. Jurisch (Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken, Berlin 1895, S. 49) giebt an, daß dem reinen Wasser eine Lösung von Bleizucker weit vorzuziehen ist, und diese in chemischen Fabriken wirklich viel gebraucht werde. Die englische Commission verlangt ferner, daß die Schmelzkessel ꝛc. mindestens 0,9 m über den Boden reichen, oder aber mit einer Brustwehr umgeben sein müssen; daß sie ringsum zugänglich sein müssen, keinen für das Betriebe zugänglichen Umgang aus Mauerwerk haben dürfen und womöglich mit einem Deckel versehen sein sollen.

Zu Bd. II, S. 696. Verpackung von kaustischer Soda. Jänecke und Schneemann wollen Aetzalkalien gegen Luftzutritt durch eine Schicht

von geschmolzenem Salpeter oder anderen leicht schmelzbaren Salzen schützen (Deutsch. Pat. Nr. 77 237).

Zu Bd. II, S. 698. *Vanadium in kaustischer Soda.* *Robinson* (Chem. News 1894, **70**, 199) fand in einem Muster kaustischer Soda 0,0211 Proc. Vanadium.

Zu Bd. II, S. 713. *Verwendung von Sodarückstand.* *Lösner* (Engl. Pat. Nr. 16 407, 1895) will Sodarückstand zur Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol benutzen.

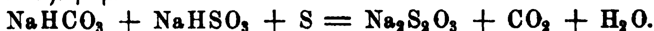
Zu Bd. II, S. 759. *Schutz gegen Vergiftung durch Schwefelwasserstoff.* Die englische Commission von 1893 (s. w. o.) empfiehlt, daß die Leute, welche einen Verunglückten aus dem Bereiche des Gases retten wollen, mit einem Respirator versehen werden, welcher feuchtes Eisenoxyd enthält. Solche Respiratoren, sowie auch comprimirter Sauerstoff zur Einathmung für die bewußtlosen Verunglückten, sollten in den Fabriken stets bereit gehalten werden.

Zu Bd. II, S. 771. *Schwefel aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure.* *Bémelmans* (Deutsch. Pat. Nr. 77 335) will beide Gase im trockenen Zustande mischen und erhitzen und dann erst durch Zuführung von Wasserdampf die bekannte Umsetzung zu Schwefel in Wasser einleiten. Man soll das H_2S kühlen und durch mit porösem Chlorcalcium gefüllte Thürme in einem 50 cm die Secunde nicht übertreffenden Strome hindurchführen. Das SO_2 wird ebenfalls gekühlt und in einem mit Schwefelsäure berieselten Kokstharme getrocknet. Beide Gase werden nun gemischt und in einem mit Wassergas geheizten Zickzackcanal auf 100° erwärmt; beim Austritt werden sie durch einen Dampfstrom in einen Condensator geführt, in dem unter diesen Umständen die Reaction $SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,H_2O$ vollständig eintreten soll.

Farbaky (Fischer's Jahresb. 1894, S. 431) beschreibt ausführlich die Gewinnung von Schwefel aus H_2S (vom Auflösen von Bleistein in Schwefelsäure) und SO_2 (Röstgase von Kies-Schliech) in *Schaffner*'schen, mit Chlorcalciumlauge berieselten Fällthürmen.

Zu Bd. II, S. 776. *Schwefelgewinnung nach dem Claus-Verfahren.* Der englische Alkali-Report No. 31 (1894), p. 13 schlägt vor, die Kammer für Condensation des sublimirten Schwefels nicht aus Mauerwerk zu bauen, das durch die Säuren bald angegriffen werde, sondern sie aus Blei mit hölzernem Gerüst wie eine Schwefelsäurekammer zu construiren.

Zu Bd. II, S. 785. *Darstellung von Natriumthiosulfat.* Nach *Sibler* (Deutsch. Pat. Nr. 81 347) soll man ein trockenes Gemenge von Alkalisulfit mit Schwefel in einer inerten Gasatmosphäre, z. B. CO_2, auf 120 bis 130° erhitzen. Am besten verwendet man ein geeignetes Gemenge von Bisulfit, Bicarbonat und Schwefel. Bei langsam steigender Temperatur entsteht zuerst neutrales Sulfit (Pat. Nr. 80 390), auf welches dann der Schwefel unter Bildung von Thiosulfat einwirkt:



$$NaHCO_3 + NaHSO_3 + S = Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Zu Bd. III, S. 74. *Waschen des Bicarbonats.* *Solvay u. Co.* (Engl. Pat. Nr. 14 985, 1894) waschen das rohe Bicarbonat auf dem Filter

mit Lösung von reinem Bicarbonat aus, welches die ammoniakalische Mutterlauge verdrängt und lassen den Brei dann in einen mit Rührwerk versehenen Trog laufen, in dem die untere Hälfte eines durchlöcherten, mit Filtrirtuch überzogenen, rotirenden Cylinders eintaucht. Im Inneren des Cylinders wird eine Luftverdünnung von etwa 750 mm Quecksilber hervorgebracht, wodurch sich eine fast trockene Kruste von Bicarbonat um den Cylinder ansammelt, die durch ein Messer u. dgl. entfernt wird.

Zu Bd. III, S. 164. **Aetznatron aus Chlornatrium durch Bariumsulfat und Eisenoxyd.** Knobloch (Deutsch. Pat. Anm. K, Nr. 12263, 1894) erhitzt 1 Thl. Eisenoxyd mit 4 Thln. Bariumsulfat zum Schmelzen und setzt dann 2 Thle. Chlornatrium zu und erhitzt, bis fast alles Eisen als Eisenchlorid verflüchtigt ist. Der Rückstand besteht größtentheils aus Bariumoxyd und Natriumsulfat. Bei der Behandlung mit Wasser entsteht Aetznatron, und Bariumsulfat wird regenerirt. Das Eisenchlorid kann man durch Wasserdampf und Hitze in HCl und Fe_2O_3, oder durch Sauerstoff in Chlor und Fe_2O_3 umwandeln.

Zu Bd. III, S. 197. **Aetznatron mittelst Calciumphosphat.** Basset und Baranoff (Deutsch. Pat. Nr. 82651) beschreiben wiederum diese Methode, wobei lösliches (Mono-)Calciumphosphat mit Natriumsulfat in Gyps und Natriumphosphat umgesetzt, und das letztere dann mit Kalk in Aetznatron und Tricalciumphosphat verwandelt wird. Neu ist bei ihrem Patent die Darstellung der Ausgangsmaterialien, nämlich: Reduction von Calciumsulfat oder Calciumsulfit durch Kohle in von außen gefeuerten Retorten, unter Auffangung der Kohlensäure, zu Schwefelcalcium; Zersetzung des letzteren im feuchten Zustande durch die vorhin gewonnene CO_2; Verbrennung des H_2S durch Luft zu SO_2, welche theilweise zur Umsetzung von mit porösen Mitteln gemischten Chlornatrium in Na_2SO_4 nach einem dem Hargreaves'schen ähnlichen Verfahren, theilweise zur Umwandlung von basischem Calciumphosphat in lösliches Monocalciumsulfat verwendet wird. Das hierbei entstehende Calciumsulfit wird zusammen mit dem oben erwähnten Calciumsulfat durch Glühen mit Kohle wieder in CaS und CO_2 umgewandelt u. s. f. (Vgl. oben S. 688).

Zu Bd. III, S. 352. **Bestimmung von Kohlensäure in technischen Chlorgasen oder im Chlorkalk.** Nach Sieber (Chem.-Ztg. 1895, 1693) ist die Absorption der Gase durch ammoniakalische Barytlösung und Wägung des $BaCO_3$ nur für schwache, höchstens 10 procentige, Chlorgase zu verwenden; bei stärkeren ist sie wegen der Löslichkeit von $BaCO_3$ in $BaCl_2$-Lösung unbrauchbar. Vor dem Abfiltriren des $BaCO_3$ soll man zur Zerstörung von Carbaminsäure-Verbindungen aufkochen. Unbequem ist Absorption der Gase in Natronlauge, Zerstörung des NaOCl durch Natriumarsenit und Austreiben der CO_2 durch Schwefelsäure, weil die CO_2 vorher in allen Reagentien bestimmt werden muß. Besser ist Absorption der Gase in Natronlauge von bekanntem CO_2-Gehalt, Zerstörung des NaOCl durch Kochen mit ein wenig Kobaltoxyd und Austreiben der CO_2 durch Schwefelsäure. Das Gas wird zur Zurückhaltung von Chlor durch Jodkaliumlösung geleitet, die vorher mit CO_2 und Luft gesättigt

war, ehe man es in den Kaliapparat eintreten läßt, in dem die Absorption kalt geschehen muß. [Selbstverständlich muß man das Gas vorher noch trocknen. Das, ohnehin ziemlich complicirte, Verfahren wird bei geringen Mengen von CO_2, für die es ja gerade bestimmt ist, völlig unsicher durch die Anwendung einer vorher mit CO_2 gesättigten Jodkaliumlösung. Einfacher und sicherer ist es, die Gase in überschüssiger Natronlauge zu absorbiren, das Hypochlorit durch Kochen mit Ammoniak zu zerstören und dann die CO_2 in bekannter Weise zu bestimmen.]

Zu Bd. III, S. 502. Darstellung von Chlor mittelst Salpetersäure. Krause (Engl. Pat. Nr. 16 227, 1894) arbeitet mit einem mit heißer Schwefelsäure getränkten „Gloverthurm", der durch Injection von trockenem Wasserdampf auf 125 bis 130° gehalten wird. Oben wird HCl-Gas eingeführt, sowie Salpetersäure. Es bilden sich Chlor, Nitrosylchlorid und Wasser; das letztere wird durch die Schwefelsäure aufgenommen, deren Temperatur beim Austritt aus dem Thurme nicht unter 125° oder über 130° sein soll, ihr specifisches Gewicht sollte nicht unter 1,45, besser aber 1,5 sein, um Verluste zu vermeiden; sie wird nach dem Eindampfen von Neuem angewendet.

Zu Bd. III, S. 558 und 566. Berechnung der Zersetzungsspannung aus der Wärmetönung. Le Blanc (Comp. rend. 118, 702) bestreitet die Anwendbarkeit der thermochemischen Rechnungsweise für Berechnung der galvanischen Polarisation, wogegen Berthelot (ebend. S. 707) entschieden daran festhält, weil die nach der Erfahrung überraschend gute Uebereinstimmung der Zahlenwerthe unmöglich auf Zufall beruhen könne. Nernst (Rich. Meyer's Jahrb. d. Chem. 4, 64) bemerkt, daß Berthelot in diesem Punkte zweifellos Recht habe und hier in der neueren elektrochemischen Theorie noch eine Lücke vorhanden sei, da sie von obiger Uebereinstimmung keine Rechenschaft zu geben vermöge.

Alphabetisches Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.